Untersuchungen an ternären Oxiden mit Rutil- und Trirutilstruktur

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
Harald Kornelson
aus Karlsbad

1968

9430

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547604_0043

Untersuchungen an ternären Oxiden mit Rutil- und Trirutilstruktur

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
Harald Kornelson
aus Karlsbad

1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung : 8. Februar 1968
Dekan : Prof. Dr. R. Schönenberg
1. Berichterstatter : Prof. Dr. W. Rüdorff
2. Berichterstatter : Prof. Dr. H. Dachs

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Walter Rüdorff ,

möchte ich für die mir erwiesene vielfältige Unterstützung und Förderung während der Durchführung dieser Arbeit herzlich danken.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
EINLEITUNG		6
ALLGEMEINER TEIL		1o
I.	Allgemeines über die Darstellung der Präparate und über die röntgenographischen und magnetischen Untersuchungsmethoden	1o
II.	Das System $(Mo_xW_{1-x})O_2$	11
	1. Darstellung der MK und röntgenographische Untersuchungen	11
	2. Magnetische Messungen	14
III.	Zur Frage der Existenz von Mo^{4+}-W^{4+}-Bindungen Das System $Zn_2(Mo_xW_{1-x})_3O_8$	16
	1. Darstellung der Verbindungen	17
	2. Röntgenographische Untersuchungen	18
IV.	Das System $(Ti_xW_{1-x})O_2$	21
	1. Darstellung der Mischkristalle	21
	2. Röntgenographische Untersuchungen	22
	3. Magnetische Messungen	26
V.	Das System $(V_xMo_{1-x})O_2$	29
	1. Darstellung der Mischkristalle	3o
	2. Röntgenographische Untersuchungen	31
	3. Magnetische Messungen	35
	4. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit	37
	5. Diskussion der Ergebnisse	39
VI.	Das System $(V_xW_{1-x})O_2$	42
	1. Röntgenographische Untersuchungen	42
	2. Magnetische Messungen	47
	3. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit	51
	4. Diskussion der Ergebnisse	54

Seite

a) Der Trirutil $(V_{0,67}W_{0,33})O_2 = V_2WO_6$ 54

b) Die MK-Reihe $(V_{0,67}W_{0,33})O_2$ (Trirutil)-VO_2 62

c) Die MK-Reihe $(V_{0,67}W_{0,33})O_2$ (Trirutil)-WO_2 64

VII. Zur Frage der Elektronenverteilung in den behandelten Rutilsystemen 66

VIII. Verbindungen mit Trirutilstruktur 68

1. Verbindungen mit W(VI) 7o

a) 3,6-Trirutile 7o

b) Versuche zur Darstellung von 2,4,6-Trirutilen $A^{2+}B_I^{4+}B_{II}^{6+}O_6$ 72

c) 1,5,6-Trirutile $A^{1+}B_I^{5+}B_{II}^{6+}O_6$ 72

2. Verbindungen mit Mo(VI) 74

3. Verbindungen mit Te(VI) 76

4. Röntgenographische Untersuchungen 77

5. Magnetische Messungen 79

6. Zur Trirutilstruktur 84

EXPERIMENTELLER TEIL 87

I. Präparativer Teil 87

1. Darstellung von MoO_2 und WO_2 87

2. Darstellung von VO_2 88

3. Darstellung von Mn_2O_3 88

4. Darstellung von Fe_2O_3 88

5. Darstellung von NiO und CoO 88

II. Magnetische Messungen 89

1. Meßwerte im System $(Mo_xW_{1-x})O_2$ 91

2. Meßwerte im System $(Ti_xW_{1-x})O_2$ 92

3. Meßwerte im System $(V_xMo_{1-x})O_2$ 93

4. Meßwerte im System $(V_xW_{1-x})O_2$ 94

Seite

III. Leitfähigkeitsmessungen 95

1. Meßergebnisse im System $(V_xMo_{1-x})O_2$ 98
2. Meßergebnisse im System $(V_xW_{1-x})O_2$ 1oo
3. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit 1o2

IV. Röntgenographische Daten 1o3

1. Intensitätsberechnungen an den Trirutilen V_2WO_6 und Cr_2WO_6 1o3
2. Indizierungen von Pulveraufnahmen 1o5

LITERATURVERZEICHNIS 111

EINLEITUNG

Bei Oxiden vom Typ MeO_2 tritt häufig die Rutilstruktur auf. Außer dem eigentlichen Rutil TiO_2 kristallisieren noch GeO_2, CrO_2, MnO_2, SnO_2, OsO_2, RuO_2 und IrO_2 in dieser Struktur [1].

Daneben gibt es einige Dioxide von Uebergangsmetallen, die in einer deformierten Rutilstruktur auftreten. Es sind dies Oxide von Metallen mit 1, 2 oder 3 d-Elektronen und zwar VO_2 und NbO_2 mit d^1, MoO_2 und WO_2 mit d^2, TcO_2 und ReO_2 mit d^3 [2,3].

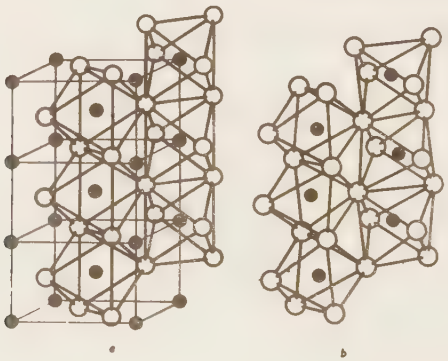

Abbildung 1 : Rutil- und MoO_2-Struktur[2]

Die normale tetragonale Rutilzelle wird aus einem Gerüst von Sauerstoffoktaedern gebildet. Die Oktaeder sind in Richtung der c-Achse über gemeinsame Kanten miteinander verbunden, wodurch sich Oktaederketten ergeben. Die Oktaederketten sind über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft. Im Mittelpunkt der Sauerstoffoktaeder sitzen die Metallatome. Ihr Abstand in Richtung der Ketten ist konstant, er entspricht dem Wert der c-Achse.

In der deformierten Struktur ist der Abstand der Kationen nicht mehr konstant. Die Kationen folgen in der c-Richtung abwechselnd mit kurzem und langem Abstand aufeinander und es zeichnen sich deut-

lich Metall-Metall-Paare ab. So beträgt z.B. beim MoO_2 der kurze Mo-Mo-Abstand 2,5o Å, der längere Abstand zweier Molybdänatome verschiedener Paare 3,1o Å [2], während der konstante Ti-Ti-Abstand im TiO_2 2,96 Å beträgt [4]. Durch die Ausbildung solcher Me-Me-Paare kommt es zu einer Deformation der Sauerstoffoktaeder und damit zur monoklinen Verzerrung des ganzen Gitters.

Der Grund für die Ausbildung des kurzen Me-Me-Abstands wird darin gesehen, daß sich dann die d-Orbitale überlappen können. Diese Ueberlappung -heute allgemein als direkte Me-Me-Bindung bezeichnet [5, 6]- führt natürlich zu einem Energiegewinn, der wahrscheinlich die Stabilisierung der deformierten gegenüber der höher symmetrischen Rutilstruktur bewirkt.

Die Ueberlappung der d-Orbitale je zweier Metallatome ist gemäß dem Pauli-Prinzip mit einer Antiparallelstellung der Spinmomente der beteiligten Elektronen verbunden. Dies führt dazu, daß diese Dioxide nicht den normalen Paramagnetismus besitzen, der den Konfigurationen d^1, d^2 und d^3 entspricht, sondern nur einen ganz geringen Paramagnetismus in der Größe von 5o-1oo x $1o^{-6}$, der außerdem temperaturunabhängig ist [7].

Sorgt man dafür, daß die Ueberlappung der d-Orbitale gestört oder verhindert wird, so tritt auch bei diesen Verbindungen die einfache Rutilstruktur auf. Dies läßt sich entweder durch Zufuhr von thermischer Energie (VO_2) oder durch Einbau von Fremdatomen in das Gitter erreichen.

Erhitzt man VO_2 auf über 68°C, so erfolgt der Strukturübergang von der monoklinen zur tetragonalen Rutilzelle. Gleichzeitig steigt die magnetische Suszeptibilität sprunghaft an [8] und es tritt metallische Leitfähigkeit auf [9]. Bei dieser Temperatur -dem Néelpunkt von VO_2- brechen die V-V-Bindungen offensichtlich auf. Dagegen konnte bei MoO_2 und WO_2 bis 1ooo°C kein Néelpunkt beobachtet werden, woraus hervorgeht, daß die Me-Me-Bindungen in diesen

Oxiden viel fester sind[7]. Dies ist auch verständlich, weil die 4d- und 5d-Orbitale weiterreichend sind als die 3d-Orbitale des VO_2 und daher ihre Ueberlappung durch die Temperaturschwingung nicht beeinträchtigt wird. Auch der Einbau eines Fremd-Ions mit abgeschlossener Elektronenkonfiguration (s^2p^6 oder d^{10}), das sich nicht an den Me-Me-Bindungen beteiligen kann, führt zu einem Uebergang in die normale Rutilstruktur, wie bei Untersuchungen an den Systemen VO_2-TiO_2, MoO_2-TiO_2, NbO_2-TiO_2 festgestellt wurde[10,11,12].

Ueberraschend ist, daß die Dioxide mit deformierter Struktur auch untereinander Mischkristalle (MK) bilden, die über einen großen Konzentrationsbereich die normale Rutilstruktur besitzen[13]. Ueberraschend deshalb, weil hier nur Kationen beteiligt sind, die d-Elektronen besitzen und zur Ausbildung von Me-Me-Bindungen be fähigt sind. Bei der näheren Untersuchung solcher Systeme ergaben sich folgende Fragen:

1) Welchen Bereich umfaßt die Rutilstruktur, und ist der Uebergang zur monoklinen Struktur kontinuierlich oder sprunghaft ?

2) Bedeutet das Auftreten der Rutilstruktur unbedingt ein Aufbrech der Me-Me-Bindungen, oder können auch noch in diesem Bereic solche Wechselwirkungen, eventuell verschiedener Metalle unter einander, vorliegen ?

3) Finden zwischen den beiden Kationen eines ternären Rutilsystem Redoxreaktionen statt ?

Zur Beantwortung dieser Fragen wurden röntgenographische Metho den, sowie Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der elektrischen Leitfähigkeit herangezogen.

In der vorliegenden Arbeit werden die Systeme MoO_2-WO_2, TiO_2-WO_2, VO_2-MoO_2 und VO_2-WO_2 behandelt.

Das System MoO_2-WO_2, in dem nur monokline Mischkristalle auftreten, wurde wegen seiner Einfachheit an den Anfang dieser Ar-

beit gestellt. Hier interessierte besonders die Frage, ob Me-Me-Bindungen auch zwischen zwei verschiedenen Metallen -also Mo-W-Bindungen- sich ausbilden können. Im Zusammenhang mit dieser Frage wurde auch die Verbindung $Zn_2Mo_3O_8$ in die Untersuchung mit einbezogen, mit dem Ziel, einen Teil der Mo(IV)-Ionen in den Mo_3-Gruppen durch W(IV) zu ersetzen.

Das System TiO_2-WO_2 erschien von Interesse, weil hier die Möglichkeit bestand, durch Einbau der diamagnetischen Ti(IV)-Ionen in WO_2 den Magnetismus freier W(IV)-Ionen in oxydischen Verbindungen zu bestimmen, der bisher noch nicht gemessen werden konnte.

Den beiden anderen Systemen, VO_2-MoO_2 und VO_2-WO_2, ist gemeinsam, daß beide Kationen d-Elektronen besitzen. Neben dem Auftreten von "gemischten" Me'-Me''-Bindungen ist in diesen Systemen auch mit Redoxreaktionen zu rechnen.

Aus der Untersuchung des Systems VO_2-WO_2 ergab sich schließlich die Frage nach dem magnetischen Verhalten einiger ternärer Oxide AB_2O_6 mit Trirutilstruktur und nach der Ursache für die Kationenordnung in Verbindungen dieses Typs. Hiermit befaßt sich der letzte Abschnitt dieser Arbeit.

ALLGEMEINER TEIL

I. Allgemeines über die Darstellung der Präparate und über die röntgenographischen und magnetischen Untersuchungsmethoden

Die Präparate wurden durch Festkörperreaktionen bei hohen Temperaturen dargestellt. Dazu war es nötig, die eingewogenen Ausgangsverbindungen innig zu vermischen, was in einer Achatreibschale vorgenommen wurde. Auf die Herstellung von Preßkörpern der gemischten Substanzen, die die Diffusion erleichtert und damit zu einer schnelleren Umsetzung führt, wurde verzichtet, um eine Verunreinigung mit Spuren von Eisen aus der Preßform zu vermeiden, die sich bei den magnetischen Messungen sehr störend bemerkbar machen würde. Da sich die meisten hier untersuchten Verbindungen beim Glühen an der Luft oxydieren, wurden die Umsetzungen in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzampullen durchgeführt. Zur vollständigen Umsetzung waren je nach Verbindung Temperaturen von 7oo bis 115o°C und Glühzeiten von 1 bis 5 Tagen erforderlich. Das Fortschreiten der Reaktionen wurde anhand von Röntgendiagrammen verfolgt, die mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung aufgenommen wurden. Zur Registrierung wurde ein Zählrohrgoniometer in Verbindung mit dem Kristalloflex IV der Firma Siemens verwendet. Die Eichung der vom Gerät aufgezeichneten Winkelmarken erfolgte mit Hilfe der Silberlinie (111).

Die magnetischen Messungen wurden nach der Zylindermethode von Gouy bei mehreren Feldstärken durchgeführt. Der Temperaturbereich der Messungen erstreckte sich im Allgemeinen von -19o bis +18o°C. Trugen beide Kationen zum Magnetismus bei, so wurden die gemessenen Werte auf eine Formeleinheit umgerechnet (χ_{Mol}). War nur 1 magnetisch wirksames Kation vorhanden, so wurde der Magnetismus auf dieses bezogen. Alle Werte wurden mit diamagnetischen Korrekturen versehen, die der Tabelle von Selwood entnommen sind und folgende Größe haben:

Tabelle 1

Diamagnetische Inkremente nach Selwood[7)]

Mo^{4+} = $-17.1o^{-6}$	V^{4+} = $-\ 7.1o^{-6}$	Al^{3+} = $-\ 2.1o^{-6}$
W^{4+} = -23 "	V^{3+} = -1o "	Fe^{3+} = -1o "
W^{6+} = -13 "	Cr^{3+} = -11 "	Ti^{4+} = - 5 "
Te^{6+} = -12 "	Mn^{3+} = -1o "	Zn^{2+} = -1o "
O^{2-} = -12 "	Rh^{3+} = -22 "	

II. Das System $(Mo_xW_{1-x})O_2$

Marinder und Magneli haben aus MoO_2 und WO_2 ein ternäres Oxid $MoWO_4$ = $(Mo_{o,5}W_{o,5})O_2$ dargestellt und gefunden, daß diese Verbindung nicht im tetragonalen Rutilgitter, sondern in der monoklin deformierten Struktur der Ausgangsoxide kristallisiert[13)]. Wenn die Ursache für das Auftreten der monoklinen Struktur in der Ausbildung von Me-Me-Paaren zu sehen ist, dann muß man annehmen, daß auch in der ternären Verbindung Kationenpaare vorliegen. Eine nähere Untersuchung des Systems MoO_2-WO_2, insbesonders auch der magnetischen Eigenschaften, erschien daher wünschenswert.

1. Darstellung der MK und röntgenographische Untersuchungen

Die $(Mo,W)O_2$-MK wurden entweder aus den Oxiden MoO_2 und WO_2, oder auch ausgehend von dem stöchiometrischen Gemenge 1Mo + $2MoO_3$ bzw. 1W + $2WO_3$ dargestellt. Wie den Zählrohraufnahmen der Reaktionsprodukte zu entnehmen war, wurde eine vollständige Umsetzung erst bei 11oo°C erreicht. Es entstanden dabei braune kristalline Substanzen.

Die Zählrohraufnahmen der Mischoxide zeigen große Aehnlichkeit mit denjenigen der reinen Oxide (Abb. 2); sie lassen sich nur

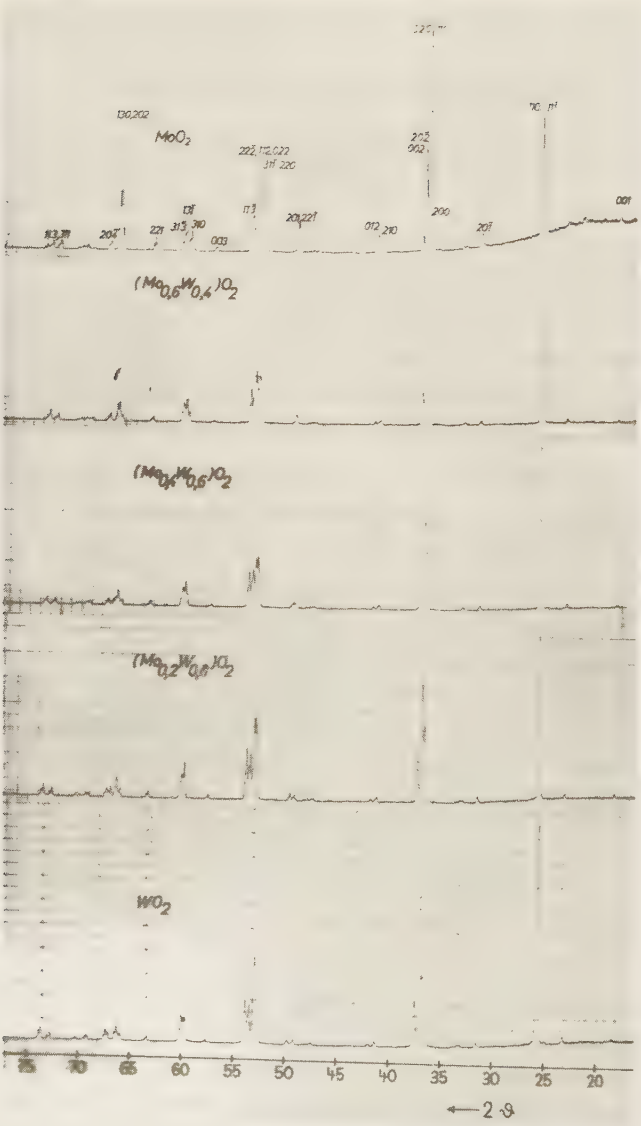

Abbildung 2 : Zählrohraufnahmen im System MoO_2-WO_2

monoklin indizieren. In der folgenden Tabelle sind die Gitterkonstanten -soweit berechnet- und die Darstellungsbedingungen der Präparate aufgeführt.

Tabelle 2

Darstellungsbedingungen und Gitterkonstanten im System $(Mo_xW_{1-x})O_2$

Verbindung	Darst.Bed.	a [Å]	b [Å]	c [Å]	ß
MoO_2	3d 1100°	$5,62_8$	$4,85_6$	$5,61_1$	120°57'[14]
$(Mo_{0,8}W_{0,2})O_2$	5d 1150°	$5,61_3$	$4,87_2$	$5,59_7$	120°35'
$(Mo_{0,67}W_{0,33})O_2$	3d 1100°				
$(Mo_{0,6}W_{0,4})O_2$	3d 1150°				
$(Mo_{0,4}W_{0,6})O_2$	3d 1100°	$5,65_5$	$4,88_9$	$5,58_1$	120°30'
$(Mo_{0,2}W_{0,8})O_2$	2d 1150°	$5,65_3$	$4,88_8$	$5,56_0$	120°19'
WO_2	1od 1100°	$5,65_0$	$4,89_2$	$5,56_5$	120°41'[2]

Die Gitterkonstanten der MK unterscheiden sich nur wenig von denen der reinen Oxide. Sie liegen nicht, wie zu erwarten wäre, auf einer Vegard'schen Geraden, doch dürfte dies hauptsächlich an der Unsicherheit der Auswertung von Pulveraufnahmen monokliner Substanzen liegen.

Aus den röntgenographischen Messungen geht hervor, daß MoO_2 und WO_2 eine lückenlose Mischkristallreihe bilden, in der die monokline Symmetrie erhalten bleibt. Das bedeutet, daß im gesamten Bereich des Systems $(Mo_xW_{1-x})O_2$ Me-Me-Bindungen bestehen.

2. Magnetische Messungen

Die feldstärkeunabhängigen Suszeptibilitäten wurden auf eine Formeleinheit $(Mo_xW_{1-x})O_2$ umgerechnet und für den Diamagnetismus korrigiert. Die korrigierten Molsuszeptibilitäten $\chi_{Mol} \cdot 10^6$ sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Molsuszeptibilitäten $\chi_{Mol} \cdot 10^6$ im System $(Mo_xW_{1-x})O_2$ für

T[°K]	x = 1	x = 0,8	x = 0,6	x = 0,4	x = 0,2	x =
133	76,9	78,7		71,3	67,6	
153	76,1	79,6	77,0	70,6	71,0	60
173	76,1	79,6	77,3	70,6	70,0	61
193	76,2	79,6	75,7	70,6	69,4	61
213	76,2	79,7	75,7	70,6	69,2	61
233	76,2	79,7	75,4	70,6	69,2	61
253	76,4	79,7	75,5	70,6	68,6	60
273	76,8	80,0	76,3	71,0	69,0	61
293	77,0	80,5	76,3	71,2	68,8	61
313	77,0	80,5	76,5	71,2	68,8	61
333	77,1	80,6	76,7	71,5	68,8	61
353		81,0	76,7	71,7	68,8	61
373		82,1	76,5	71,9	68,6	
393	77,6	82,1	77,2	71,9	68,6	62
413		82,2	77,2	71,9	68,8	62
433	78,4	82,2	77,3	71,9	68,8	62
453	79,1	82,2	77,3	71,9	68,8	62

Die Messungen ergaben, daß alle MK praktisch den gleichen temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) wie die reinen Oxide besitz

Während bei Untersuchungen an ähnlichen Systemen mit Rutilstruktur festgestellt wurde, daß jede Beeinträchtigung der Me-Me-Bindungen durch den Einbau eines Fremdatoms zu einem starken Anstieg des Magnetismus führt, läßt der Einbau von MoO_2 in das Gitter von WO_2 und umgekehrt den Magnetismus unbeeinflußt und stellt demnach keinerlei Störung der Me-Me-Kopplungen dar.

Es können aber in den MK nicht mehr ausschließlich die ursprünglichen Me-Me-Paare der Ausgangsoxide vorliegen, denn eine statistische Betrachtung zeigt, daß z.B. bei der Zusammensetzung $(Mo_{0,5}W_{0,5})O_2$ bei regelloser Verteilung der Kationen auf die vorhandenen Gitterplätze nur 25% der Molybdänatome ein weiteres Molybdänatom in der c-Richtung zum nächsten Nachbarn haben, mit dem sie eine Mo-Mo-Bindung eingehen könnten. Das Entsprechende gilt für die W-Atome in diesem MK. Wenn bei statistischer Verteilung der Mo- und W-Atome nur W-W- bzw. Mo-Mo-Bindungen möglich wären, so müßten die MK wegen des beträchtlichen Anteils an "freien" Mo(IV)- bzw. W(IV)-Ionen einen hohen und stark temperaturabhängigen Magnetismus besitzen.

Man wird aus diesen Ergebnissen den Schluß ziehen, daß in den $(Mo,W)O_2$-MK auch Mo-W-Paare auftreten, die durch eine Ueberlappung der 4d-Orbitale des Molybdäns mit den 5d-Orbitalen des Wolframs gebildet werden. Im MK $(Mo_{0,5}W_{\bullet,5})O_2$ müßten diese gegenüber den Mo-Mo- und den W-W-Paaren überwiegen. Jedoch ist dieser Schluß auf das Vorhandensein von Mo-W-Paaren nicht zwingend. Es könnte auch sein, daß die Mo- und W-Atome im Gitter sich so verteilen, daß in den MK immer nur Mo-Mo- und W-W-Paare als die energetisch begünstigten auftreten. Röntgenographisch ist diese Frage nicht zu entscheiden, wenn die Paare statistisch verteilt sind, weil dann keine Ueberstruktur auftritt.

Die Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten sollte sich durch spektroskopische Messungen im IR-Bereich treffen lassen.

Die Metallatome führen im Gitter Schwingungen gegeneinander aus, deren Banden im IR-Bereich zu erwarten sind. Da die Wellenlänge der Banden von den Massen der beteiligten Partner abhängt und sich die Massen von Wolfram und Molybdän beträchtlich voneinander unterscheiden, sollten sich aus der Lage der auftretenden Banden Mo-Mo-, W-W- oder Mo-W-Schwingungen identifizieren lassen.

Die IR-Messungen wurden am Anorganischen Institut der Universität Stuttgart von Herrn Prof. Dr. Goubeau durchgeführt, dem ich an dieser Stelle für sein freundliches Entgegenkommen meinen Dank aussprechen möchte. Untersucht wurden der MK $(Mo_{0,6}W_{0,4})O_2$ und die Dioxide MoO_2 und WO_2 als Vergleichssubstanzen. Es ließen sich jedoch keine auswertbaren Spektren erhalten, was vermutlich an der metallischen Reflexion der Substanzen liegt.

III. Zur Frage der Existenz von Mo^{4+}-W^{4+}-Bindungen. Das System $Zn_2(Mo_xW_{1-x})_3O_8$

Auf der Suche nach einem System, das ebenfalls die Möglichkeit zu Mo-W-Bindungen bietet, erschien die Verbindung $Zn_2Mo_3O_8$ besonders geeignet. Sie gehört zu einer Reihe von Verbindungen der allgemeinen Formel $A_2^{2+}Mo_3^{4+}O_8$, die von Carroll, Katz und Ward[15] gefunden wurden. Dabei kann A = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn und Cd sein.

Die Struktur besteht aus einer hexagonal dichtesten Sauerstoffpackung, in der die Sauerstoffschichten abwechselnd von Zn- und Mo-Schichten zusammengehalten werden. Während die Molybdänatome in den Oktaederlücken sitzen, befinden sich die Zinkatome je zur Hälfte in Oktaeder- und Tetraederlücken. Die Besonderheit dieser Struktur besteht darin, daß sich die Molybdänatome einer

Schicht zu gleichseitigen Dreiecken mit einem Mo-Mo-Abstand von nur 2,53 Å zusammenfinden, während der Abstand zweier Molybdänatome, die nicht demselben Dreieck angehören, 3,25 Å beträgt. Man sieht sofort die Analogie zum MoO_2, wo ebenfalls zwei verschiedene Molybdänabstände von 2,5o und 3,1o Å auftreten.

Das Auftreten der kurzen Abstände innerhalb der Molybdändreiecke legt den Schluß nahe, daß jedes Molybdänatom eine Einfachbindung zu seinen beiden Nachbarn ausbildet, wofür je eines der beiden 4d-Elektronen benötigt wird. Diese Annahme wird durch die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und der magnetischen Suszeptibilität bestätigt: Die Verbindungen sind Nichtleiter und haben bei Zimmertemperatur eine Suszeptibilität von ca. $5o.1o^{-6}$/g. Atom Mo, was in der Größenordnung des temperaturunabhängigen van Vleck'schen Paramagnetismus liegt. Die beiden 4d-Elektronen des Molybdän sind durch die eingegangenen Bindungen weder für die elektrische Leitfähigkeit verfügbar, noch tragen sie zum Magnetismus bei.

Die oben genannten Autoren versuchten auch die entsprechenden Wolfram- und Rheniumverbindungen darzustellen, hatten aber damit keinen Erfolg. Auch bei Arbeiten im hiesigen Institut konnten nur die Molybdänverbindungen erhalten werden. Anscheinend sind die Orbitale beim W(IV) und Re(IV) zur Ausbildung von Me_3-Dreiecken ungeeignet. Es erschien daher interessant zu versuchen, wenigstens einen Teil des Molybdäns in den Me_3-Dreiecken durch Wolfram zu ersetzen.

1. Darstellung der Verbindungen

Bei der Darstellung ist zu beachten, daß die Wolframate(VI) der zweiwertigen Kationen eine besonders große Bildungstendenz haben. Es ist daher zweckmäßig, die gleichzeitige Anwesenheit von Me^{2+} und W^{6+} im Reaktionsgemisch zu vermeiden. Am besten geht man

von Verbindungen aus, die schon das gewünschte Molybdän-Wolfram-Verhältnis haben; dazu bieten sich Mischkristalle des Systems $(Mo,W)O_2$ an. Setzt man diese mit ZnO im Verhältnis

$$2\ ZnO + 3(Mo_xW_{1-x})O_2 = Zn_2(Mo_xW_{1-x})_3O_8$$

um, so erhält man nach 1 bis 2-tägigem Erhitzen auf 1000°C homogen aussehende schwarze Produkte. Dargestellt und untersucht wurden folgende Präparate:

$Zn_2Mo_3O_8$

$Zn_2(Mo_2W)O_8$

$Zn_2(Mo_{1,2}W_{1,8})O_8$

$Zn_2(Mo_{0,6}W_{2,4})O_2$

2. Röntgenographische Untersuchungen

Die Zählrohraufnahmen der Präparate $Zn_2(Mo_2W)O_8$ und $Zn_2(Mo_{1,2}W_{1,8})O_8$ entsprechen völlig der Aufnahme von $Zn_2Mo_3O_8$. Es treten keine neuen Linien auf, jedoch ergeben sich einige Intensitätsverschiebungen, was auf das unterschiedliche Streuvermögen von Molybdän und Wolfram zurückzuführen ist. Dagegen läßt die Aufnahme von $Zn_2(Mo_{0,6}W_{2,4})O_8$ erkennen, daß es sich hier um keine homogene Verbindung handelt. Es treten eine Reihe zusätzlicher Linien auf, die sich den Verbindungen $ZnWO_4$ und WO_2 zuordnen lassen. Das gleichzeitig durch Disproportionierung nach

$$2\ ZnO + 3\ WO_2 = 2\ ZnWO_4 + W$$

gebildete Wolfram ist röntgenographisch schlecht zu erkennen, da die stärkste W-Linie mit einer Interferenz des $Zn_2Mo_3O_8$ zusammenfällt. Tatsächlich ist eine starke Zunahme der Intensität dieser Linie festzustellen. Man kann zwar die Nebenprodukte mit heißer Salzsäure, Salpetersäure und Natronlauge zum größten Teil herauswaschen, die Zusammensetzung des Rückstands läßt sich auf diesem

Weg jedoch nicht ermitteln.

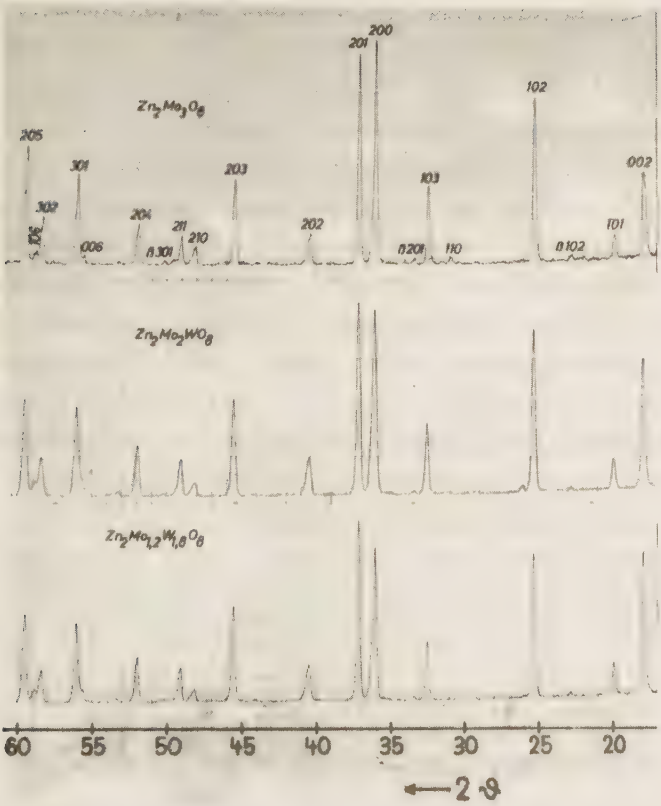

Abbildung 3 : Zählrohraufnahmen im System $Zn_2(Mo_xW_{1-x})_3O_8$

Die Aufnahmen der beiden homogenen Präparate ließen sich wie $Zn_2Mo_3O_8$ hexagonal indizieren und ergaben folgende Gitterkonstanten:

	a [Å]	c [Å]
$Zn_2Mo_3O_8$	$5,77_0$	$9,92_6$
$Zn_2Mo_3O_8$	$(5,77_5$	$9,91_5)$[15]
$Zn_2(Mo_2W)O_8$	$5,77_0$	$9,91_1$
$Zn_2(Mo_{1,2}W_{1,8})O_8$	$5,77_6$	$9,92_3$

In der Verbindung $Zn_2Mo_3O_8$ läßt sich also mindestens 6o% Mo(IV) durch W(IV) ersetzen. Die Struktur und die besonderen Bindungsverhältnisse bleiben dabei erhalten, wie die gleichbleibenden Gitterkonstanten beweisen. Auch die elektrischen und magnetischen Eigenschaften sind unverändert. Das Präparat $Zn_2(Mo_{1,2}W_{1,8})O_8$ hat eine spezifische Leitfähigkeit von $\sigma = 4,7.1o^{-8}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$, die Molsuszeptibilität des Präparats $Zn_2(Mo_2W)O_8$ beträgt $\chi_{Mol} = 188.1o^{-6}$. Da W(IV) für sich allein keine Verbindung mit Me_3-Dreiecken bildet, ist die Annahme sicher zutreffend, daß in den beiden hier dargestellten Verbindungen W(IV) in statistischer Verteilung die Gitterplätze des Mo(IV) in den Me_3-Dreiecken besetzt. Die Mo-Mo- und Mo-W-Abstände dürften praktisch gleich groß sein.

Aus der Existenz einer homogenen Verbindung $Zn_2(Mo_{1,2}W_{1,8})O_8$ folgt weiterhin, daß sich nicht nur (Mo_2W)-Dreiecke sondern auch (MoW_2)-Dreiecke ausbilden können, von denen die letzteren in der genannten Verbindung sogar überwiegen müssen. Wenn aber der W(IV)-Anteil über 66,6 Mol% = $Zn_2(MoW_2)O_8$ gesteigert wird, müßten einzelne W_3-Dreiecke auftreten. Es ist daher verständlich, daß es nicht mehr gelang, ein homogenes Präparat mit der Zusammensetzung $Zn_2(Mo_{o,6}W_{2,4})O_8$ (=8o Mol% W(IV)) darzustellen.

Aus den obigen Versuchen folgt also, daß sich zwischen Mo(IV) und W(IV) direkte Me-Me-Bindungen ausbilden können. Damit findet weiterhin auch die Existenz der im vorangehenden Abschnitt postulierten Mo-W-Paare in der $(Mo,W)O_2$-MK-Reihe eine Stütze.

IV. Das System $(Ti_xW_{1-x})O_2$

In früheren Arbeiten am hiesigen Institut wurden Mischkristallreihen von VO_2, NbO_2 und MoO_2 mit TiO_2 untersucht[10-12]. Da sich Ti^{4+} mit der Konfiguration $3d^0$ nicht an den Me-Me-Bindungen beteiligen kann, kommt es mit zunehmendem TiO_2-Gehalt der Mischkristalle zu einer Aufspaltung dieser Bindungen. Gleichzeitig steigt die magnetische Suszeptibilität stark an, da sich die Spinmomente der paramagnetischen Me^{4+}-Ionen nunmehr unabhängig voneinander orientieren. Da Titandioxid selbst diamagnetisch ist[16], rührt der gefundene Magnetismus ausschließlich vom paramagnetischen Ion her. Mit steigendem TiO_2-Gehalt, d.h. mit zunehmender diamagnetischer Verdünnung, wächst der Wert der Suszeptibilität bezogen auf 1 Grammatom des paramagnetischen Ions an und im Idealfall ergibt sich durch Extrapolation auf "unendliche Verdünnung" der theoretisch zu erwartende Magnetismus dieser Ionen, entsprechend ihrer Konfiguration d^1 und d^2,

Nach diesem Prinzip der diamagnetischen Verdünnung sollte das magnetische Verhalten von W^{4+} in $(Ti,W)O_2$-MK untersucht werden.

1. Darstellung der Mischkristalle

Die Reaktion von TiO_2 mit WO_2, bzw. einem stöchiometrischen Gemenge von $1W + 2WO_3$ führte bei $115o^oC$ zu grauen pulverförmigen Produkten. Im Falle von wolframreichen Mischungen waren zusätzlich noch goldfarbene Kristalle in den Reaktionsprodukten zu erkennen.

Tabelle 4

Uebersicht über die dargestellten Präparate

Verbindung	Darst. Bed.	Röntgenbild
$(Ti_{o,9}W_{o,1})O_2$	2d 1100°C	tetragonal
$(Ti_{o,67}W_{o,33})O_2$	3d 1150°C	tetragonal
$(Ti_{o,5}W_{o,5})O_2$	3d 1150°C	tetragonal
$(Ti_{o,33}W_{o,67})O_2$	4d 1150°C	tetragonal + monoklin
$(Ti_{o,1}W_{o,9})O_2$	5d 1150°C	tetragonal + monoklin

2. Röntgenographische Untersuchungen

Die MK der Zusammensetzung x = o,9 , o,67 und o,5 haben Rut struktur. Ihre Zählrohraufnahmen lassen sich tetragonal indiziere und zeigen keinerlei zusätzliche Linien. Auf den Aufnahmen der wolframreichen MK mit x = o,33 und o,1 treten jedoch eine Anzahl zusätzlicher Interferenzen auf, die auf das Vorliegen einer neuen Phase hindeuten. Es sind dies diejenigen Präparate, bei denen schon visuell zwei verschiedene Kristallarten beobachtet w den. Ein Teil der goldgelben Kristalle wurde mechanisch abgetrennt und durch die Zählrohraufnahme als reines WO_2 identifizi

Es läßt sich also WO_2 bis zu einer bestimmten Menge in das Rutilgitter unter Erhaltung dessen Struktur einbauen. Umgekehrt jedoch löst sich TiO_2 nicht im monoklinen Gitter des WO_2, jede falls nicht in einer Menge, die zu einer Veränderung der ϑ-Wer führt, es tritt also eine Mischungslücke auf.

Dies ist wiederum ein Hinweis auf das verschiedenartige Verhalt von Molybdän und Wolfram, denn TiO_2 und MoO_2 bilden eine lüc

lose MK-Reihe, deren titanreiche Vertreter Rutilstruktur besitzen, während auf der molybdänreichen Seite ein kontinuierlicher Uebergang in die monokline Struktur des MoO_2 stattfindet[11].

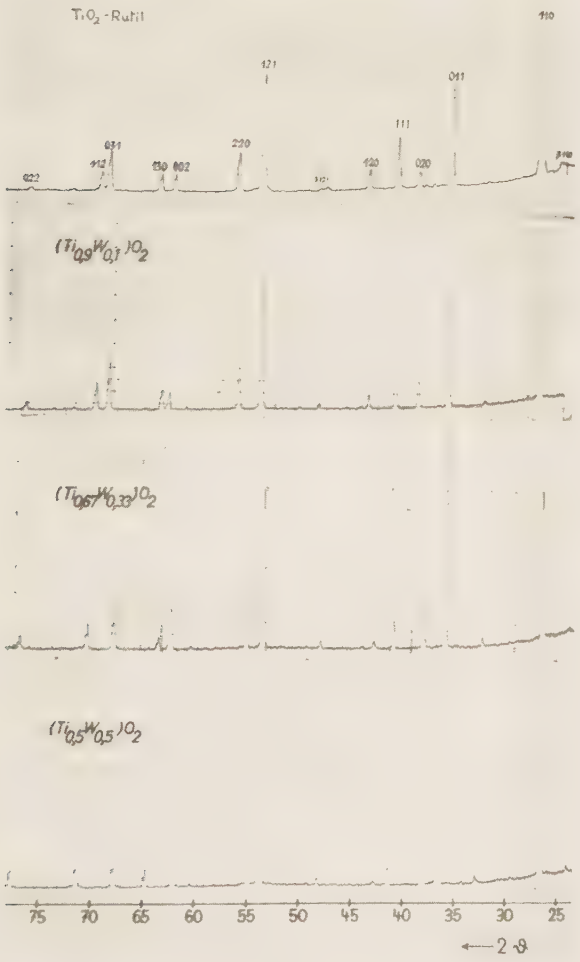

Abbildung 4 : Zählrohraufnahmen im System TiO_2-WO_2

Tabelle 5

Gitterkonstanten der Rutilphase im System TiO_2-WO_2

Zusammensetzung der Präparate $(Ti_xW_{1-x})O_2$ für x =	a [Å]	c [Å]	c/a
1,o (TiO_2)	$4,59_3$	$2,95_6$	o,644
o,9	$4,61_5$	$2,94_8$	o,639
o,67	$4,68_1$	$2,91_1$	o,622
o,5	$4,73_2$	$2,88_1$	o,6o9
o,33 I	$4,75_5$	$2,86_9$	o,6o3
o,33 II	$4,75_5$	$2,86_7$	o,6o3
o,1 I	$4,75_o$	$2,87_o$	o,6o4
o,1 II	$4,76_o$	$2,86_7$	o,6o2

In die Tabelle wurden auch die tetragonalen Phasen aufgenommen, die bei den wolframreichen inhomogenen Präparaten im Gemisch mit WO_2 entstehen. Man sieht, daß sich im Gebiet x = o,33 bis o,1 innerhalb der Fehlergrenze der Gitterkonstantenbestimmung stets die gleichen a- und c-Werte für die tetragonale Phase ergeben. Daraus muß der Schluß gezogen werden, daß sich der MK mit der Grenzzusammensetzung, d.h. mit dem maximalen Wolframgehalt gebildet hat.

In Abbildung 5 sind die Gitterkonstanten gegen die Zusammensetzung der MK aufgetragen. In das Diagramm wurden auch die Werte für die tetragonalen Phasen eingezeichnet, die im Zweiphasengebiet neben WO_2 auftreten. Verlängert man die Kurven für die a-, c- und c/a-Werte der tetragonalen Phase bis zum reinen WO_2

-letzteres pseudotetragonal indiziert- so läßt sich aus den Gitterkonstanten der tetragonalen MK im Zweiphasengebiet deren Zusammensetzung zu $(Ti_{0,42}W_{0,58})O_2$ extrapolieren.

Der Kurvenverlauf ist leicht zu deuten: Die c-Achse wird von TiO_2 ausgehend in Richtung WO_2 kleiner, weil sich in zunehmendem Maße W-W-Paare ausbilden, was gleichzeitig zu einem Anwachsen der a-Achse führt. Der geringe Unterschied der Ionenradien[17] (Ti^{4+} = 0,68 Å, W^{4+} = 0,70 Å) macht sich nicht nennenswert bemerkbar, so daß die prozentuale Zunahme der a-Achse nur unwesentlich größer ist, als die prozentuale Abnahme der c-Achse.

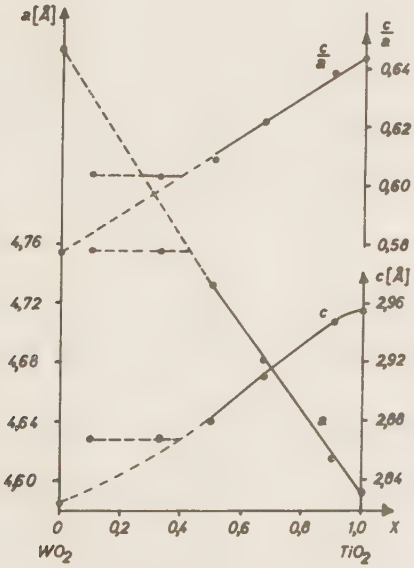

Abbildung 5 : Gitterkonstanten im System TiO_2-WO_2

3. Magnetische Messungen

Die Suszeptibilitäten von TiO_2, WO_2 und den MK erwiesen sich als feldstärkenunabhängig. Die für den Diamagnetismus und den schwachen Paramagnetismus des TiO_2 korrigierten χ_{Mol}-Werte wurden auf 1 Grammatom W^{4+} umgerechnet.

Tabelle 6

$\chi_{W^{4+}} \cdot 10^6$-Werte der MK $(Ti_xW_{1-x})O_2$ und $\chi_{Mol} \cdot 10^6$-Werte von T

	Zusammensetzung der MK				
T[°K]	x = 1 (TiO_2)	x = o,9	x = o,67	x = o,5	x = o,o (WO_2)
133	31,9	115	1o2	86	
153	32,o	12o	1o3	87	6o
173	32,o	125	1o4	88	61
193	31,1	133	1o6	89	61
213	31,5	141	1o6	89	61
233	31,5	15o	1o8	9o	61
253	31,o	154	11o	91	6o
273	3o,8	159	111	91	61
293	3o,8	165	114	93	61
313	3o,8	174	117	94	61
333	3o,8	186	12o	96	61
353	29,9	2oo	122	98	61
373	3o,7	215	127	99	
393	3o,7	225	13o	1o1	62
413	3o,8	237	133	1o3	62
433	3o,8	247	137	1o4	62
453			142		62

Die MK besitzen alle einen geringen Magnetismus. So erreicht d
am stärksten verdünnte MK $(Ti_{o,9}W_{o,1})O_2$ nur einen $\chi_{W^{4+}}$-Wert

von $165.1o^{-6}$ bei Zimmertemperatur gegenüber $61.1o^{-6}$ beim reinen WO_2. Außerdem befolgen die Suszeptibilitäten nicht das Curie-Weiss'sche Gesetz, der Magnetismus steigt vielmehr mit zunehmender Temperatur schwach an.

Dieses Ergebnis ist überraschend, da man erwarten sollte, daß in den wolframarmen MK die W-W-Bindungen durch die starke Verdünnung mit TiO_2 zum großen Teil aufgespalten sind. Diese Präparate sollten daher stark paramagnetisch sein und das Curie-Weiss'sche Gesetz befolgen.

Wie groß die Abweichung des gefundenen Magnetismus von dem zu erwartenden ist, zeigt eine statistische Betrachtung. Danach sollten im MK $(Ti_{o,9}W_{o,1})O_2$ 81% der W^{4+}-Ionen frei sein, d.h. in Richtung der c-Achse kein anderes W^{4+}-Ion zum Nachbarn haben, sondern nur diamagnetische Ti^{4+}-Ionen. Man sollte dann als spin-only-Wert eine Suszeptibilität $\chi_{W^{4+}} = 275o.1o^{-6}$ erwarten. Der gefundene Wert von $165.1o^{-6}$ deutet darauf hin, daß auch bei großer diamagnetischer Verdünnung keine "freien" W^{4+}-Ionen vorliegen.

In Tabelle 7 sind die $\chi_{W^{4+}}$ - Werte für $2o^{\circ}C$ den entsprechenden Suszeptibilitäten im System $(Ti_xMo_{1-x})O_2$ gegenübergestellt.

Tabelle 7

System $(Ti_xW_{1-x})O_2$		System $(Ti_xMo_{1-x})O_2$	
x	$\chi_{W^{4+}}$	x	$\chi_{Mo^{4+}}$
o,5	$93.1o^{-6}$	o,4	$215.1o^{-6}$
o,67	114 "	o,7	452 "
o,9	165 "	o,925	844 "

Man sieht, daß die $\chi_{Mo^{4+}}$ - Werte mit steigender Verdünnung stark ansteigen. Der Wert von $\chi_{Mo^{4+}}$ = 844 für den Mischkristall mit x = o,925 entspricht dem Vorhandensein von 25 % freien Mo^{4+}-Ionen. Wie Stadler gezeigt hat, läßt sich durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung ein $\chi_{Mo^{4+}}$ - Wert erhalten, der die Größenordnung von 2-3ooo erreicht, während der theoretische spin only-Wert für 2 ungepaarte Elektronen 339o beträgt. (Die Extrapolation ist leider nicht genauer durchführbar.) Außerdem befolgen die Molybdän- zum Unterschied von den Wolframverbindungen das Curie-Weiss'sche Gesetz[11].

Während also im System $(Ti_xMo_{1-x})O_2$ bei titanreichen Mischkristallen die Mo-Mo-Bindungen zu einem erheblichen Teil schon aufgespalten sind, liegen im System $(Ti_xW_{1-x})O_2$ auch bei den titanreichsten Verbindungen die Wolframatome fast ausschließlich in Form von W-W-Paaren vor.

Die größere Festigkeit der W-W-Bindung ist auf die größere räumliche Ausdehnung der 5d-Orbitale gegenüber den 4d-Orbitalen des Molybdäns zurückzuführen. Auch bei dem gegenüber dem WO_2 mit 2,5o Å sehr großen W-W-Abstand von 2,95 Å im tetragonalen Mischkristall $(Ti_{o,9}W_{o,1})O_2$, der durch den großen Ueberschuß an TiO_2 mit einem Ti-Ti-Abstand von 2,96 dem Wolfram sozusagen diktiert wird, können sich die 5d-Orbitale zweier Wolframatome noch überlappen und die Spinmomente der Elektronen antiparallel ausrichten. Natürlich wird diese Ueberlappung nicht mehr so weitreichend und die Bindung nicht mehr so fest sein wie im WO_2, so daß mit steigender Temperatur W-W-Bindungen aufgespalten werden können. Damit erklärt sich auch der geringe Anstieg der Suszeptibilität mit der Temperatur, der beim WO_2 selbst nicht zu beobachten ist.

Als Ergebnis dieser Untersuchung läßt sich feststellen, daß die diamagnetische Verdünnung des WO_2 mit TiO_2 nicht zum Wert für

freie W^{4+}-Ionen führt. Die W-W-Bindung ist stärker und gegen Störung durch Fremdatome weniger anfällig als die anderen Me-Me-Bindungen in Dioxiden mit monoklin verzerrter Rutilstruktur.

Die bisherige Diskussion ging davon aus, daß die magnetischen Momente durch Wechselwirkungen je zweier W-Atome untereinander aufgehoben werden. Es darf jedoch nicht die Möglichkeit außer Acht gelassen werden, daß sich die magnetischen Momente innerhalb der einzelnen Atome auslöschen. Dies könnte einerseits durch starke Spin-Bahn-Kopplungen, andererseits durch das Auftreten einer spin-paired Konfiguration am W^{4+}-Ion hervorgerufen werden. Beide Mechanismen haben eine gewisse Wahrscheinlichkeit. Es ist ja bekannt, daß die Elemente der 3. Uebergangsreihe eine wesentlich größere Spin-Bahn-Kopplungskonstante besitzen, als die der 1. und 2. Uebergangsreihe. Zum anderen bilden die Sauerstoffliganden im Rutilgitter kein reguläres Oktaeder, wodurch die Entartung der t_{2g}-Orbitale des Zentralatoms aufgehoben wird. Ist die Aufspaltung der Energieniveaus groß genug, so werden beide 5d-Elektronen des W(IV) das energetisch günstigere Orbital besetzen.

V. Das System $(V_xMo_{1-x})O_2$

Untersuchungen im System $(V_xNb_{1-x})O_2$ brachten das Ergebnis, daß bei der Zusammensetzung x = o,5 ein Vanadin(III)-Niob(V)-oxid, $(V^{3+}_{o,5}Nb^{5+}_{o,5})O_2 = VNbO_4$ vorliegt. Dieses bildet sowohl mit VO_2 als auch mit NbO_2 je eine Reihe von MK.[18)]

Da vierwertiges Molybdän ein etwa gleich starkes Reduktionsmittel darstellt wie vierwertiges Niob, ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß auch im System $(V_xMo_{1-x})O_2$ eine Redoxreaktion zwischen V(IV) und Mo(IV) eintritt. Dies würde bei der Zusammensetzung x = o,67

zu einem Vanadin(III)-Molybdän(VI)-oxid, $(V^{3+}_{o,67}Mo^{6+}_{o,33})O_2$ = V_2MoO_6 führen.

1. Darstellung der Mischkristalle

Die $(V_xMo_{1-x})O_2$-MK wurden entweder durch Umsetzung von VO_2 mit MoO_2, oder durch Reaktion eines Gemisches aus V_2O_3 + V_2O_5 und Mo +2MoO_3 gewonnen. Beide Wege führten zu identischen Produkten. Die MK fielen als Pulver an, die um so kristalliner waren, je mehr Molybdän sie enthielten. Dies liegt daran, daß die molybdänreichen Präparate höhere Temperaturen zur vollständigen Reaktion benötigten, wie der Tabelle 8 zu entnehmen ist. Die molybdänreichen Präparate mit x = o,1 und o,2 zeigen noch den kupferfarbenen Glanz des MoO_2, die anderen MK sind grauschwarz bis blauschwarz.

Tabelle 8

$(V_xMo_{1-x})O_2$ - Mischkristalle

Zusammensetzung	Darst.	Bed.	Röntgenbild
$(V_{o,1}Mo_{o,9})O_2$	7d	1ooo°C	monoklin
$(V_{o,2}Mo_{o,8})O_2$	3d	11oo°	monoklin
$(V_{o,3}Mo_{o,7})O_2$	2d	11oo°	monoklin
$(V_{o,4}Mo_{o,6})O_2$	5d	95o°	tetragonal
$(V_{o,5}Mo_{o,5})O_2$	2d	95o°	tetragonal
$(V_{o,6}Mo_{o,4})O_2$	1d	9oo°	tetragonal
$(V_{o,67}Mo_{o,33})O_2$	3oh	8oo°	tetragonal
$(V_{o,7}Mo_{o,3})O_2$	1d	9oo°	tetragonal
$(V_{o,8}Mo_{o,2})O_2$	3oh	8oo°	tetragonal

Fortsetzung der Tabelle 8:

Zusammensetzung	Darst.	Bed.	Röntgenbild
$(V_{o,9}Mo_{o,1})O_2$	58h	84o°	tetragonal
$(V_{o,95}Mo_{o,o5})O_2$	43h	85o°	tetragonal

2. Röntgenographische Untersuchungen

In den folgenden Abbildungen 6 und 7 finden sich die Zählrohraufnahmen von VO_2, MoO_2 und von einigen MK . Wie aus diesen Abbildungen hervorgeht, zeigt bereits der MK $(V_{o,95}Mo_{o,o5})O_2$ nur die Linien der tetragonalen Rutilstruktur. Dagegen erstreckt sich der Uebergang von der monoklinen zur tetragonalen Struktur vom MoO_2 her über einen ausgedehnten Bereich. Die Ueberstrukturinterferenzen des MoO_2 werden beim Einbau von Vanadin schwächer und sind bei der Zusammensetzung x = o,4 völlig verschwunden. Dies läßt sich damit erklären, daß die 4d-4d-Bindungen des Molybdäns wegen der weiterreichenden Ueberlappung schwerer aufzubrechen sind als die 3d-3d-Bindungen des Vanadins.

MoO_2 und der MK $(V_{o,1}Mo_{o,9})O_2$ wurden monoklin indiziert, die übrigen MK dagegen tetragonal, wobei die schwachen Ueberstrukturinterferenzen im Gebiet der monoklinen Phase vernachlässigt wurden. Aus den monoklinen Achsen lassen sich die Gitterkonstanten der pseudotetragonalen Zelle nach

$$a_{tetr.} = b_{mon.}$$

$$c_{tetr.} = a_{mon.}/2$$

berechnen. Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß die c-Achse der pseudotetragonalen Zelle nicht wie die c-Achse der echten tetragonalen Zelle dem Me-Me-Abstand entspricht, da in der monoklinen Struktur die Metallatome in dieser Richtung auf

einer Zick-Zack-Linie liegen. Die Angabe einer pseudotetragonale Zelle im monoklinen Bereich wurde gewählt, um den Anschluß an die tetragonale Phase zu gewinnen.

Abbildung 6 : Zählrohraufnahmen von VO_2 und den MK mit $x = 0,95$ und $x = 0,6$

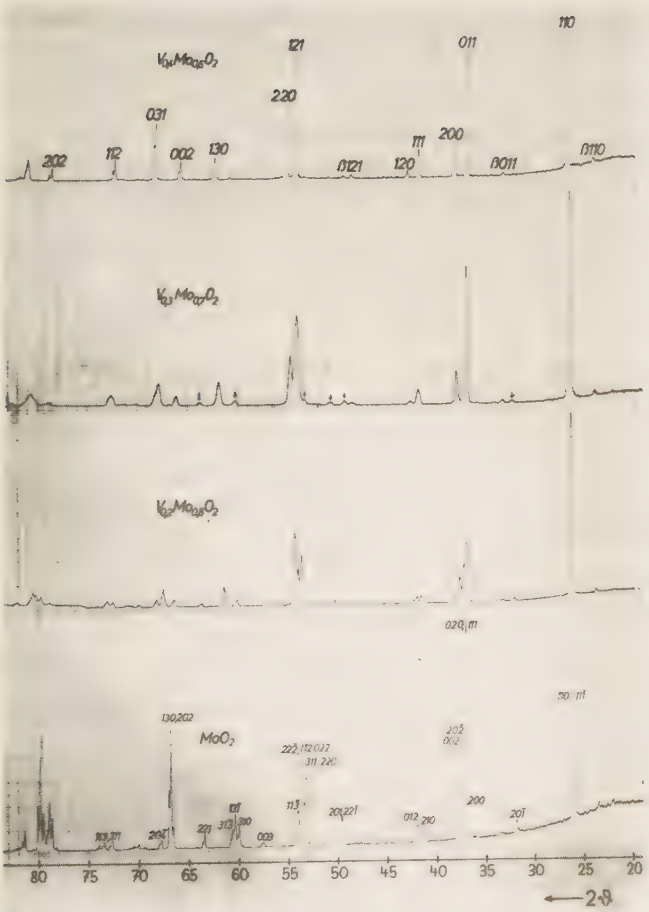

Abbildung 7 : Zählrohraufnahmen von MoO_2 und den Mischkristallen mit x = o,4 , o,3 und o,2 .

Tabelle 9 bringt die Gitterkonstanten der MK mit den c/a-Verhältnissen und den Volumina der Elementarzellen. Die in Klammern angeführten Zahlen sind Literaturwerte[13].

Tabelle 9

Gitterkonstanten im System VO_2-MoO_2

Zusammensetzung	Gittertyp	a [Å]	c [Å]	c/a	Vol_{EZ}
VO_2 (bei 70°C)	Rutil	(4,54	2,85)[19]	0,628	58,74
$(V_{0,95}Mo_{0,05})O_2$	"	$4,56_1$	$2,85_1$	0,625	59,30
$(V_{0,9}Mo_{0,1})O_2$	"	$4,56_9$	$2,85_6$	0,625	59,62
		$(4,57_3$	$2,86_0)$		
$(V_{0,8}Mo_{0,2})O_2$	"	$4,59_6$	$2,86_2$	0,623	60,45
		$(4,59_1$	$2,86_4)$		
$(V_{0,7}Mo_{0,3})O_2$	"	$4,61_8$	$2,86_2$	0,620	61,03
$(V_{0,67}Mo_{0,33})O_2$	"	$4,62_9$	$2,86_2$	0,618	61,32
$(V_{0,6}Mo_{0,4})O_2$	"	$4,64_6$	$2,85_6$	0,615	61,64
$(V_{0,5}Mo_{0,5})O_2$	"	$4,67_6$	$2,84_8$	0,609	62,27
		$(4,68_0$	$2,85_4)$		
$(V_{0,4}Mo_{0,6})O_2$	"	$4,71_0$	$2,83_9$	0,603	62,98
		$(4,70_9$	$2,84_5)$		
$(V_{0,3}Mo_{0,7})O_2$	def. Rutil	$4,74_2$	$2,82_7$	0,596	63,57
		$(4,74_7$	$2,83_1)$		
$(V_{0,2}Mo_{0,8})O_2$	"	$4,77_8$	$2,81_6$	0,589	64,28
$(V_{0,1}Mo_{0,9})O_2$	"	$4,81_1$	$2,80_6$	0,583	64,94
MoO_2	"	$4,85_9$	$2,81_7$	0,579	65,79
		$(4,84_2$	$2,80_4)$		

Wie der Abbildung 8 zu entnehmen ist, fällt die a-Achse vom MoO_2 zum VO_2 hin linear ab, wobei nur bei der Zusammensetzung $(V_{0,6}Mo_{0,4})O_2$ ein leichter Knick der Geraden auftritt. Dagegen steigt die c-Achse zunächst an und geht dann im Gebiet x = 0,7 bis 0,8 durch ein Maximum. Daraus geht schon hervor, daß bei der c-Achse zwei gegenläufige Effekte wirksam sind. Dies wird im Zusammenhang mit den Ergebnissen der magnetischen-und Leitfähigkeitsmessungen diskutiert werden.

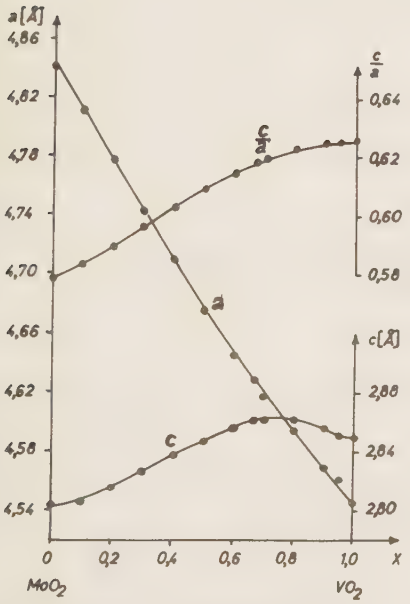

Abbildung 8 :

Gitterkonstanten im System VO_2-MoO_2

3. Magnetische Messungen

Die für den Diamagnetismus korrigierten χ_{Mol}-Werte beziehen sich auf eine Formeleinheit $(V_xMo_{1-x})O_2$. Sie sind in den Tabellen des experimentellen Teils zusammengefaßt. Das Ergebnis der Messungen ist den χ_{Mol}-T- und $1/\chi_{Mol}$-T-Diagrammen zu entnehmen, die in

den Abbildungen 9 und 1o dargestellt sind.

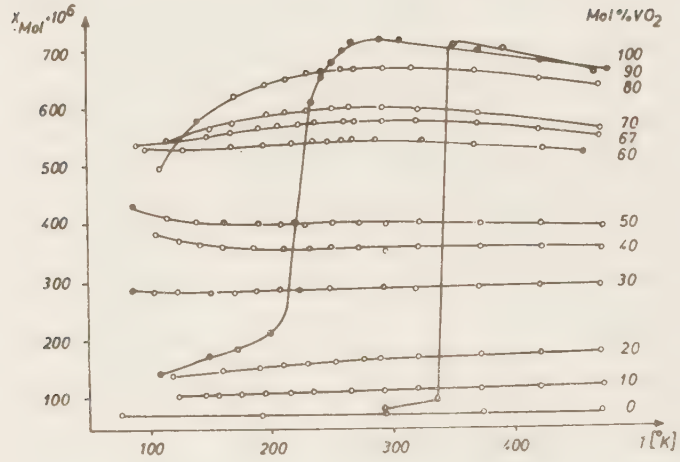

Abbildung 9 : Magnetismus im System $(V_xMo_{1-x})O_2$ (χ-T-Diagramm)

Das magnetische Verhalten des MK $(V_{0,9}Mo_{0,1})O_2$ entspricht noch weitgehend dem des VO_2. Die Néeltemperatur liegt jedoch mit T_N = 23o°K wesentlich tiefer als beim reinen VO_2. Auch beim MK $(V_{0,8}Mo_{0,2})O_2$ ist ein Néelpunkt angedeutet, der sich zu etwa T_N = 16o°K extrapolieren läßt. Die übrigen MK zeigen ein merkwürdiges Verhalten: Ihre Suszeptibilitäten sind ziemlich klein und nur sehr wenig temperaturabhängig. Sie nehmen mit zunehmendem Gehalt an Molybdän ab und nähern sich kontinuierlich dem Wert für das reine MoO_2.

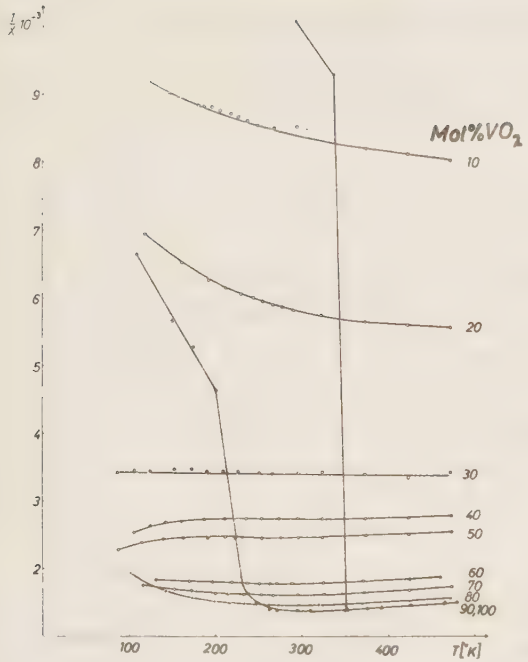

Abbildung 1o : Magnetismus im System $(V_xMo_{1-x})O_2$ ($1/\chi$-T-Diagramm)

4. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit wurde nach den im experimentellen Teil beschriebenen Methoden bei Zimmertemperatur gemessen. Das Ergebnis ist in Tabelle 1o zusammengefaßt, wobei σ die spezifische Leitfähigkeit darstellt.

VO_2 hat bei Zimmertemperatur eine sehr kleine Leitfähigkeit. Im Gebiet oberhalb des Néelpunkts T_N = 68°C liegt dagegen

Tabelle 1o

Leitfähigkeit im System VO_2-MoO_2

Verbindung	$\sigma\,[\Omega^{-1}.cm^{-1}]$
VO_2	$1,2.1o^{-3}$ $(3,3.1o^{-3})$ 2o)
$(V_{o,95}Mo_{o,o5})O_2$	2,5
$(V_{o,9}Mo_{o,1})O_2$	2,3
$(V_{o,8}Mo_{o,2})O_2$	2,1
$(V_{o,7}Mo_{o,3})O_2$	1,7
$(V_{o,67}Mo_{o,33})O_2$	2,8
$(V_{o,6}Mo_{o,4})O_2$	1,7
$(V_{o,5}Mo_{o,5})O_2$	9,5
$(V_{o,4}Mo_{o,6})O_2$	31,5
$(V_{o,3}Mo_{o,7})O_2$	35,4
$(V_{o,2}Mo_{o,8})O_2$	36,5
$(V_{o,1}Mo_{o,9})O_2$	38,7
MoO_2	$3o,o$ 11) 91 21)

metallische Leitfähigkeit vor. Die MK lassen sich nach ihrer Leitfähigkeit in zwei Gruppen einteilen: Die vanadinreichen MK bis $x = o,6$ haben Leitfähigkeiten in derselben Größenordnung wie VO_2 oberhalb des Néelpunkts. Die molybdänreichen MK ab $x = o,5$ entsprechen in ihrer Leitfähigkeit dem reinen MoO_2.

5. Diskussion der Ergebnisse

Aufgrund der im Vorangehenden mitgeteilten experimentellen Daten, insbesonders der Suszeptibilitätsmessungen, läßt sich über die Konstitution der $(V_xMo_{1-x})O_2$-MK etwa folgendes aussagen:

Ausgehend vom reinen VO_2 bewirkt der Einbau schon sehr geringer Mengen von Mo(IV) eine Schwächung der V-V-Bindungen. Das gibt sich in einem starken Abfall der Néeltemperatur von 341^oK (VO_2) auf etwa $16o^oK$ ($(V_{o,8}Mo_{o,2})O_2$) zu erkennen. Bei normaler Temperatur befinden sich die MK also in einem Zustand oberhalb der Néeltemperatur. Sie kristallisieren daher in der unverzerrten Rutilstruktur. Zugleich wird damit auch der Sprung in der Leitfähigkeit zwischen VO_2 und diesen MK verständlich.

Bei den vanadinärmeren MK -etwa ab 75 Mol% V(IV)- ist bis hinab zur Temperatur der flüssigen Luft kein Néelpunkt mehr angedeutet. Das heißt, daß in diesen MK im gesamten Temperaturbereich "freie" V^{4+}-Ionen vorliegen sollten. Dann müßten die Suszeptibilitäten aber temperaturabhängig sein. Da dies nicht der Fall ist, muß man annehmen, daß der überwiegende Anteil V(IV) in V-Mo-Bindungen festgelegt ist und damit magnetisch unwirksam ist. Mit weiter sinkendem Vanadingehalt treten in den MK dann zunehmend Mo-Mo-Bindungen auf, die, weil sie stärker als die V-Mo-Bindungen sind, unterhalb x = o,4 zu einem kontinuierlichen Uebergang in die monokline MoO_2-Struktur führen.

Auf die Existenz von V-Mo-Bindungen in diesem System ist auch daraus zu schließen, daß vergleichbare MK in den Systemen VO_2-TiO_2 und MoO_2-TiO_2 bedeutend höhere Suszeptibilitäten besitzen [10, 11].

Ungeklärt ist aber noch, wieso die Suszeptibilitäten im mittleren MK-Bereich praktisch temperaturunabhängig sind. Die Größe der

χ_{Mol}-Werte zeigt, daß nicht alle Me(IV)-Ionen in Me-Me-Bindungen festgelegt sind. Eine Erklärung wäre, daß mit sinkender Temperatur zusätzliche Me-Me-Bindungen geknüpft werden, wodurch der zu erwartende Suszeptibilitätsanstieg annähernd kompensiert wird.

Mit vorstehendem Bild ist auch der Gang der Gitterkonstanten in der MK-Reihe im Einklang. Der Ionenradius von Mo^{4+} ist mit o,7o Å etwas größer als der von V^{4+} mit o,6o Å [17]. Das Aufbrechen der V-V-Bindungen durch Einbau von Mo^{4+}-Ionen mit dem damit verbundenen Uebergange in die tetragonale Rutilstruktur zeigt sich in einem Anstieg der c-Werte. Die mit dem weiteren Einbau von Mo(IV) verbundene Ausbildung von Me-Me-Bindungen bewirkt eine Kontraktion der c-Achse bis zum reinen MoO_2. Diese Kontraktion in der c-Richtung ist mit einer Ausdehnung des Gitters in der a-Richtung verbunden. Zugleich macht sich in der a-Achse der größere Ionenradius des Mo(IV) bemerkbar, so daß die beiden in der gleichen Richtung wirkenden Effekte den steilen Anstieg der a-Achse mit abnehmendem Vanadingehalt erklären.

Die zu Beginn dieses Kapitels erwähnte Möglichkeit eines Valenzwechsels zwischen V^{4+} und Mo^{4+} unter Bildung eines Vanadin(III)-molybdän(VI)-oxids $(V_{o,67}Mo_{o,33})O_2$ ist auszuschließen. Denn eine derartige Verbindung müßte bei statistischer Verteilung der V^{3+}-Ionen -und nur eine solche kommt in Betracht, da keine Ueberstrukturinterferenzen bei Präparaten mit x = o,67 auftreten- eine sehr viel höhere Suszeptibilität haben. Für "freie" V^{3+}-Ionen berechnet sich χ_{Mol} zu $226o.1o^{-6}$. Gefunden wurde aber nur $\chi_{Mol} = 588.1o^{-6}$. Ferner sollte sich ein Vanadin(III)-molybdän(VI)-oxid in einem Minimum der Leitfähigkeitskurve zu erkennen geben, denn ein Elektronenübergang zwischen V^{3+} und Mo^{6+} wäre mit einer beträchtlichen Aenderung der Gitterenergie verbunden. Oberhalb und unterhalb x = o,67 müßte die Leitfähigkeit stark ansteigen

da in diesen Gebieten dann Vanadin bzw. Molybdän in zwei verschiedenen Oxydationsstufen nebeneinander vorliegen würden. Ein Vergleich der hier erhaltenen Werte mit dem Gang der Suszeptibilitäten und der Leitfähigkeit im System VO_2-NbO_2, in dem bei 5o Mol% Vanadin die Verbindung $(V^{3+}_{o,5}Nb^{5+}_{o,5})O_2 = VNbO_4$ auftritt, zeigt deutlich den charakteristischen Unterschied zwischen den beiden Systemen[18].

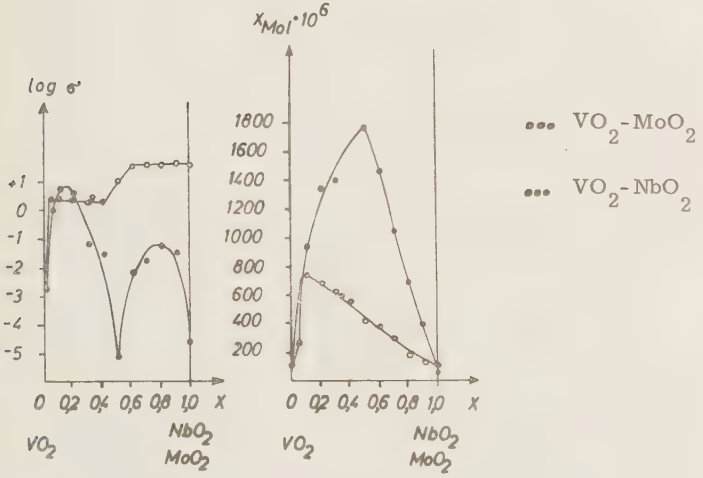

Abbildung 11 : Spezifische Leitfähigkeit und Molsuszeptibilität der Systeme VO_2-MoO_2 und VO_2-NbO_2.

VI. Das System $(V_xW_{1-x})O_2$

Die MK $(V,W)O_2$ wurden durch Umsetzung von Gemischen aus $V_2O_3 + V_2O_5$ und WO_2 bzw. $W + 2WO_3$ unter Luftausschluß erhalten. Die Reaktionsbedingungen können der Tabelle 11 entnommen werden.

Die wolframreichen Präparate waren wie WO_2 braun und gut kristallin, mit zunehmendem Gehalt an Vanadin wurde die Farbe grauschwarz bis blauschwarz.

1. Röntgenographische Untersuchungen

Abbildung 12 und 13 zeigen die Zählrohraufnahmen einiger Mischkristalle. In einem weiten Bereich zwischen x = o,33 und x = o,95 tritt die Rutilstruktur auf. Lediglich die wolframreichen Präparate mit x = o,1 - o,2 zeigen monokline Ueberstrukturinterferenzen. Soweit entsprechen die Phasenverhältnisse denen im System VO_2-MoO Eine Besonderheit zeigt jedoch das Präparat mit der Zusammensetzung $(V_{o,67}W_{o,33})O_2$, das sich nur mit einer dreimal so großen c-Achse, wie sie sonst bei Rutilen üblich ist, indizieren läßt. Dies Verbindung besitzt also Trirutilstruktur. Das Präparat $(V_{o,65}W_{o,35}$ zeigt die Trirutilüberstrukturinterferenzen nur noch ganz schwach u die Präparate mit x = o,6 und o,7 kristallisieren wieder in der normalen Rutilstruktur. Der Bereich der Trirutilphase ist also sehr eng an die Zusammensetzung $(V_{o,67}W_{o,33})O_2 = V_2WO_6$ gebunden.

Die Gitterkonstanten der untersuchten Präparate sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

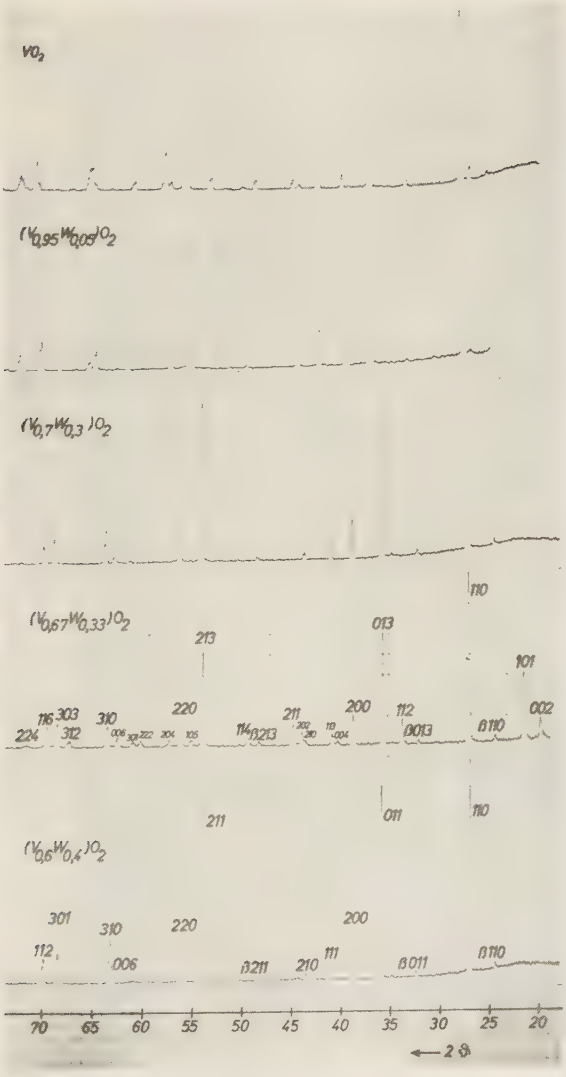

Abbildung 12 : Zählrohraufnahmen von VO_2 und $(V,W)O_2$-MK
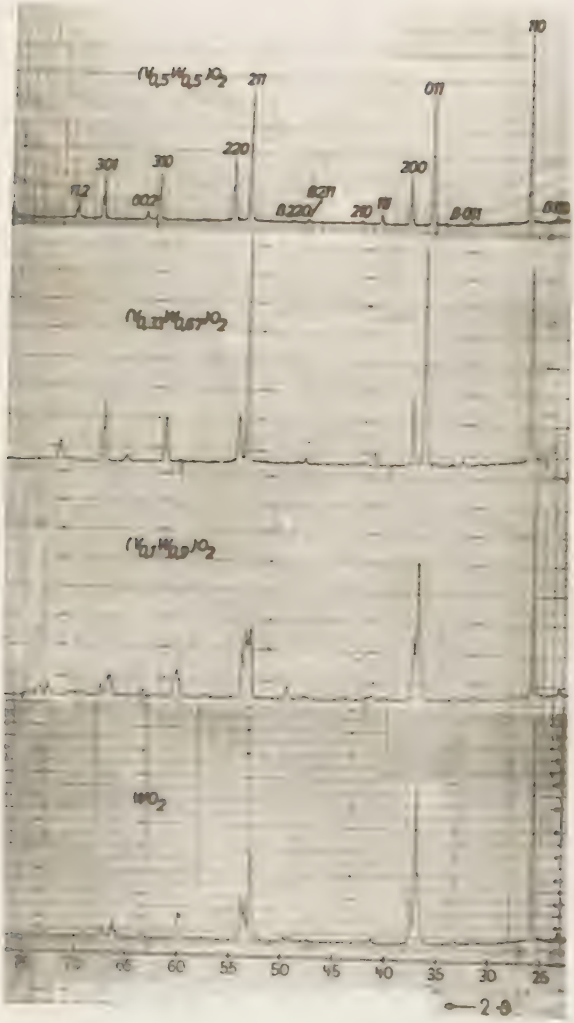
Abbildung 13 : Zählrohraufnahmen von WO_2 und $(V,W)O_2$-MK

Tabelle 11

Gitterkonstanten im System VO_2-WO_2

Verbindung	Darst.	Beding.	Gittertyp	a [Å]	c [Å]	c/a
WO_2	1od	115o°C	def. Rutil	$4,89_2$	$2,82_5$	o,577
$(V_{o,1}W_{o,9})O_2$	5d	12oo°	"	$4,85_1$	$2,82_5$	o,582
$(V_{o,2}W_{o,8})O_2$	7d	12oo°	"	$4,81_7$	$2,82_8$	o,587
$(V_{o,33}W_{o,67})O_2$	15d	11oo°	Rutil	$4,75_6$	$2,85_6$	o,6oo
$(V_{o,5}W_{o,5})O_2$	3d	118o°	"	$4,69_o$	$2,91_4$	o,621
$(V_{o,6}W_{o,4})O_2$	6d	11oo°	"	$4,65_o$	$2,95_o$	o,634
$(V_{o,65}W_{o,35})O_2$	3d	1ooo°	Trirutil	$4,62_6$	$8,88_o$	o,64o x)
$(V_{o,67}W_{o,33})O_2$	3d	1ooo°	"	$4,62_3$	$8,89_5$	o,641 x)
$(V_{o,7}W_{o,3})O_2$	4d	1o5o°	Rutil	$4,62_3$	$2,96_2$	o,641
$(V_{o,75}W_{o,25})O_2$	4d	85o°	"	$4,6o_4$	$2,94_o$	o,638
$(V_{o,8}W_{o,2})O_2$	3d	96o°	"	$4,59_4$	$2,91_7$	o,635
$(V_{o,85}W_{o,15})O_2$	2d	85o°	"	$4,57_6$	$2,88_9$	o,631
$(V_{o,9}W_{o,1})O_2$	3d	95o°	"	$4,57_3$	$2,88_o$	o,63o
$(V_{o,95}W_{o,o5})O_2$	3d	95o°	"	$4,56_o$	$2,86_o$	o,627
VO_2	3d	1ooo°	def. Rutil	$4,54$ x)	$2,85$ x)	o,628

Die mit x) versehenen Werte für das c/a-Verhältnis der beiden Präparate mit Trirutilstruktur wurden für c/3 berechnet. Für WO_2 wurden die monoklinen Gitterkonstanten nach Magneli[2] auf die tetragonale Rutilzelle umgerechnet (s.S.31) . Auch im Bereich der wolframreichen monoklinen Phase sind in der Tabelle die Konstanten

der pseudotetragonalen Zelle angegeben. Die Werte für VO_2 gelten für eine Temperatur von 70°C , bei der eine unverzerrte Rutilzelle vorliegt[19].

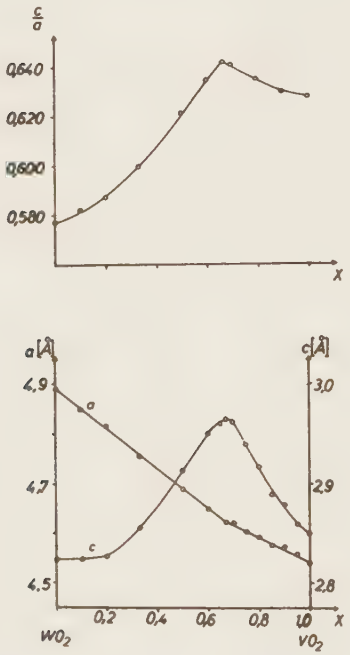

Abbildung 14 : Gitterkonstanten im System VO_2-WO_2

In Abbildung 14 ist der Kurvenverlauf der a- und c-Achse und des c/a-Verhältnisses aufgetragen. Für die beiden Präparate mit Trirutilstruktur wurden die Werte für c/3 eingetragen.

Der Gang der a- und c-Werte ist zwar ähnlich wie im System VO_2-MoO_2, indem die a-Achse zum VO_2 hin abfällt und die c-Achs ausgehend von den beiden reinen Dioxiden ansteigt, doch ist dieser

Anstieg hier sehr viel stärker und führt zu einem ausgeprägten Maximum bei der Zusammensetzung des Trirutils $(V_{0,67}W_{0,33})O_2$. Im Gang der a-Werte ist bei dieser Zusammensetzung ein Knick in der Geraden zu erkennen. Besonders deutlich tritt die Sonderstellung des Trirutils im Gang der c/a-Werte hervor.

2. Magnetische Messungen

Die auf eine Formeleinheit $(V_xW_{1-x})O_2$ bezogenen und für den Diamagnetismus korrigierten χ_{Mol}-Werte für T = 293 und 1oo°K sind in der Tabelle 12 zusammengestellt. Sie sind in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der MK in Abbildung 15 graphisch dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilitäten ist den Abbildungen 16 und 17 zu entnehmen.

Tabelle 12

Molsuszeptibilitäten im System VO_2-WO_2 für T = 293 und 1oo°K

Verbindung	$\chi_{Mol}^{293} \cdot 1o^6$	$\chi_{Mol}^{1oo} \cdot 1o^6$
WO_2	62	6o
$(V_{o,1}W_{o,9})O_2$	1o2	1o9
$(V_{o,2}W_{o,8})O_2$	256	38o
$(V_{o,33}W_{o,67})O_2$	574	111o
$(V_{o,5}W_{o,5})O_2$	97o	186o
$(V_{o,6}W_{o,4})O_2$	1422	277o
$(V_{o,67}W_{o,33})O_2$	1oo5	77o
$(V_{o,7}W_{o,3})O_2$	1892	325o
$(V_{o,75}W_{o,25})O_2$	2o26	3325
$(V_{o,8}W_{o,2})O_2$	1968	3o7o
$(V_{o,85}W_{o,15})O_2$	1466	267o
$(V_{o,9}W_{o,1})O_2$	1114	124o
$(V_{o,95}W_{o,o5})O_2$	9o2	9oo

Wie im Gang der Gitterkonstanten so zeichnet sich auch in der Suszeptibilitätskurve der Trirutil durch eine Sonderstellung aus: Die Suszeptibilität erreicht bei der Zusammensetzung $(V_{0,67}W_{0,33})O_2$ ein Minimum, das mit sinkender Temperatur noch ausgeprägter wird, vgl. Abb. 15 . Die χ_{Mol}-T-Kurve wird dadurch in zwei Aeste mit je einem Maximum unterteilt.

Bevor die Ergebnisse der röntgenographischen und magnetischen Messungen diskutiert werden, sei noch auf den Gang der Leitfähigkeit im System VO_2-WO_2 eingegangen.

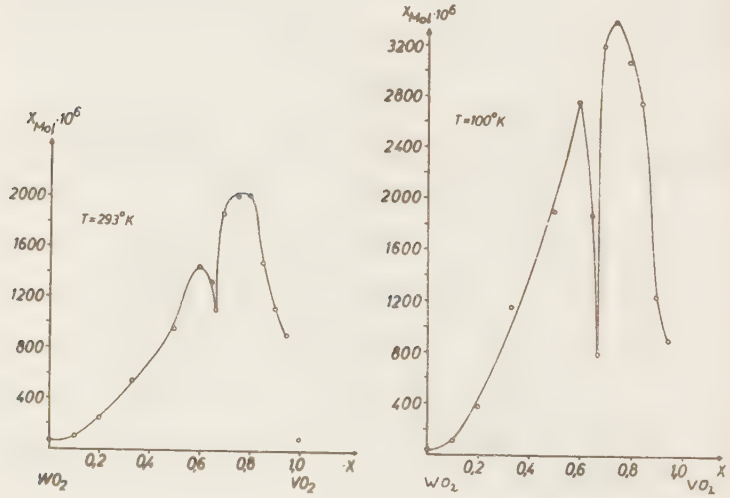

Abbildung 15 : Molsuszeptibilität im System $(V_xW_{1-x})O_2$

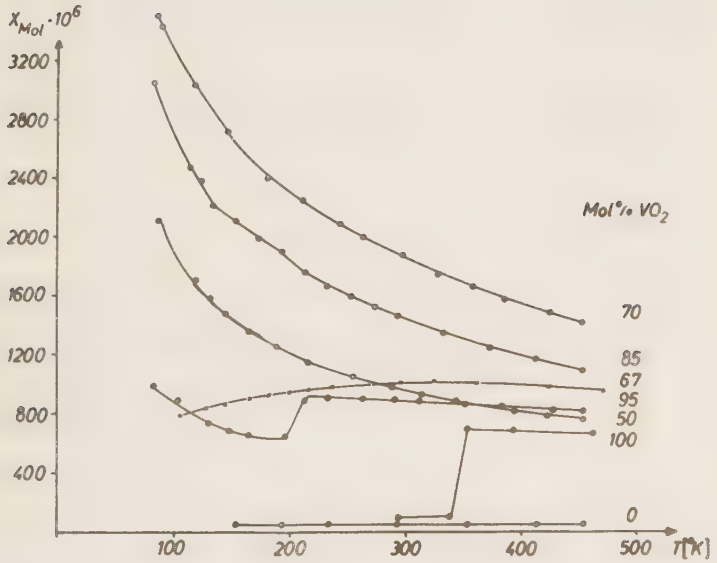

Abbildung 16 : χ_{Mol}-T-Diagramm im System $(V_xW_{1-x})O_2$

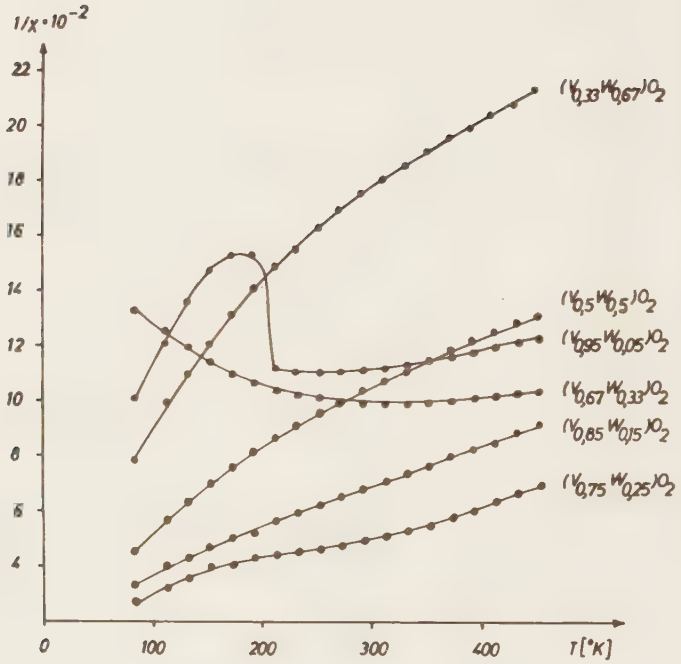

Abbildung 17 : $1/\chi$-T-Diagramm im System $(V_xW_{1-x})O_2$

3. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit

Die Messungen an den pulverförmigen Präparaten wurden nach zwei im experimentellen Teil beschriebenen Methoden vorgenommen, die beide in der Größenordnung übereinstimmende Meßwerte lieferten.

In der Tabelle 13 sind die spezifischen Leitfähigkeiten σ der MK zusammengefaßt. Die graphische Darstellung findet sich in Abbildung 18.

Tabelle 13

Spezifische Leitfähigkeiten im System VO_2-WO_2

Verbindung	$\sigma\left[\Omega^{-1}cm^{-1}\right]$	log σ
WO_2	14	+ 1,5
$(V_{o,2}W_{o,8})O_2$	8	+ o,9
$(V_{o,33}W_{o,67})O_2$	$5.1o^{-1}$	- o,3
$(V_{o,5}W_{o,5})O_2$	$3.1o^{-1}$	- o,5
$(V_{o,6}W_{o,4})O_2$	$5.1o^{-2}$	- 1,3
$(V_{o,67}W_{o,33})O_2$	$7.1o^{-3}$	- 2,2
$(V_{o,7}W_{o,3})O_2$	$1.1o^{-1}$	- 1,o
$(V_{o,8}W_{o,2})O_2$	3	+ o,5
$(V_{o,9}W_{o,1})O_2$	7	+ o,8
VO_2	$3.1o^{-3}$	- 2,5

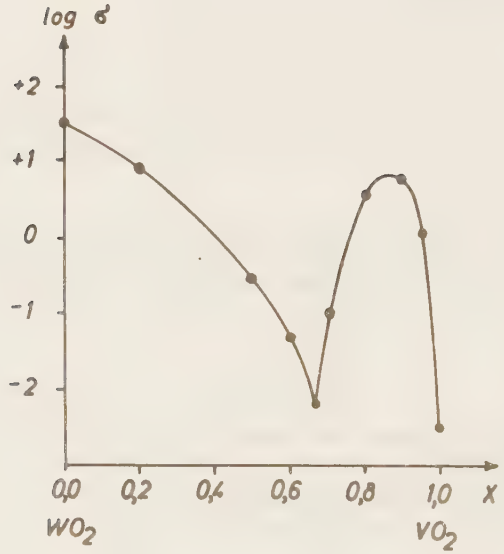

Abbildung 18 : Leitfähigkeit im System VO_2-WO_2

WO_2 besitzt metallische Leitfähigkeit, VO_2 leitet unterhalb des Néelpunktes nur schlecht. Die Leitfähigkeit nimmt aber nicht kontinuierlich von WO_2 zu VO_2 ab, sondern es zeichnet sich wieder der Trirutil durch ein Minimum aus. Eine Erhöhung des Vanadingehalts bringt im Gebiet x = o,8 - o,9 nochmals einen starken Anstieg der Leitfähigkeit mit sich, so daß fast die Leitfähigkeit des reinen WO_2 erreicht wird.

Zusätzlich wurde in diesem System an den beiden Präparaten $(V_{o,67}W_{o,33})O_2$ (Trirutil) und $(V_{o,8}W_{o,2})O_2$ die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit im Bereich von 1oo bis 38o°K gemes

Die Beschreibung der Meßanordnung findet sich im experimentelle Teil. Messungen bei steigender und sinkender Temperatur erbrac ten die gleichen reproduzierbaren Ergebnisse.

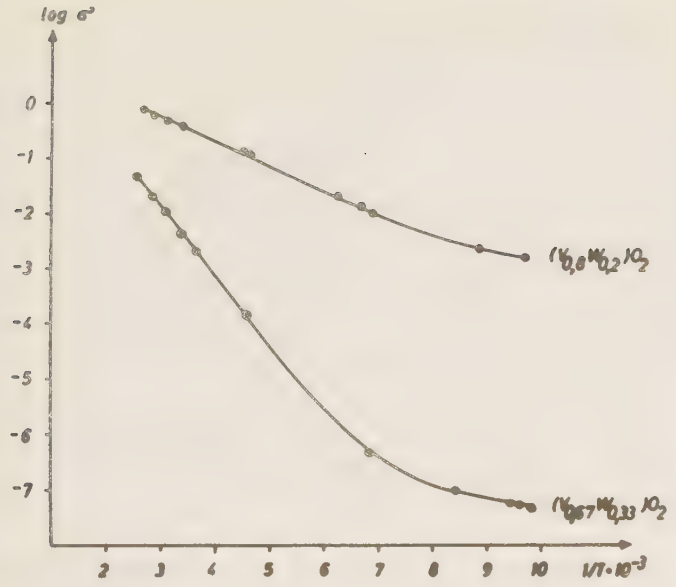

Abbildung 19 : Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von $(V_{0,8}W_{0,2})O_2$ und $(V_{0,67}W_{0,33})O_2$

Der Temperaturkoeffizient ist in beiden Fällen positiv, die Kurven sind typisch für einen Halbleiter. Im Falle des gut leitenden $(V_{0,8}W_{0,2})O_2$ ist die Temperaturabhängigkeit jedoch gering. Die Meßpunkte liegen bis hinab zu etwa T = 130°K auf einer Geraden, aus deren Neigung sich mit Hilfe der Formel

$$\Delta E = -0{,}198 \cdot 10^{-3} \frac{\Delta \log \sigma}{\Delta 1/T} \qquad 22)$$

eine Aktivierungsenergie zu $\Delta E = 0{,}09$ eV berechnet. Für den sehr viel schlechter leitenden Trirutil ist der Anstieg der Leitfähigkeit mit der Temperatur bedeutend stärker. Auch hier ergibt sich über einen größeren Bereich ein linearer Kurvenverlauf. Die Aktivierungsenergie berechnet sich zu $\Delta E = 0{,}24$ eV und ist damit fast dreimal so groß wie für den vanadinreichen MK.

4. Diskussion der Ergebnisse

a) Der Trirutil $(V_{0,67}W_{0,33})O_2 = V_2WO_6$

Ein Vergleich der beiden hier untersuchten Systeme VO_2-MoO_2 und VO_2-WO_2 zeigt grundlegende Unterschiede insbesonders im Magnetismus und in der Leitfähigkeit. Daraus folgt, daß im System VO_2-WO_2 nicht wie in der $(V,Mo)O_2$-MK-Reihe im gesamten Konzentrationsbereich nur vierwertige Kationen vorliegen können. Man ersieht dies auch sofort aus den Suszeptibilitäten der vanadinreichen Präparate mit x = 0,75 und 0,80 , die mit $\chi^{20^\circ}_{Mol}$ = 2026.10^{-6} bzw. 1968.10^{-6} viel höher liegen,als für "freie" V^{4+}- und W^{4+}-Ionen -nämlich 1809 bzw. 1694.10^{-6}- zu erwarte wäre.

Der Schlüssel für die Aufklärung der andersartigen Konstitution im $(V,W)O_2$-System liegt in dem Auftreten des Trirutils bei der Zusammensetzung $(V_{0,67}W_{0,33})O_2 = V_2WO_6$. Die Trirutilstruktur findet sich bei ternären Oxiden A_2BO_6, wenn die Radien der Kati A und B von ähnlicher Größe, aber ihre Ladungen verschieden si (siehe dazu Kapitel VIII). Bekannte Beispiele sind die Verbindung von Tantal(V)-oxid mit Oxiden zweiwertiger Metalle wie Mg, Zn, Mn, Co, z.B. Ta_2MgO_6 und die ternären Oxide $Cr_2^{3+}W^{6+}O_6$, $Cr_2^{3+}Te^{6+}O_6$, $Al_2^{3+}Te^{6+}O_6$ u.a.[23,24].

In Verbindungen mit Trirutilstruktur sind die Kationen in Richtun der c-Achse in regelmäßiger Folge gemäß dem Schema -B-A-A-B-A-A-B- angeordnet, wodurch die Verdreifachung der Elementarzelle in der c-Richtung zustande kommt (vgl. Abb. 24,

Der hier gefundene Trirutil ist demnach ein Vanadin(III)-Wolfram oxid. Er entsteht im System VO_2-WO_2 durch eine Redoxreaktion:

$$2\ V^{4+}O_2 + W^{4+}O_2 = V_2^{3+}W^{6+}O_6$$

Die Gitterkonstanten dieser in der Literatur bisher nicht beschriebenen Verbindung sind etwas größer als die des Cr-W-Trirutils, was aufgrund der Ionenradien von V^{3+} = o,74 Å und Cr^{3+} = o,63 Å zu erwarten ist. Die enge strukturelle Verwandtschaft zwischen diesen beiden Verbindungen geht auch daraus hervor, daß es gelang, einen "gemischten" V(III)-Cr(III)-W(VI)-Trirutil, $VCrWO_6$, darzustellen, dessen Gitterkonstanten zwischen denen des Vanadin- und des Chrom-Trirutils liegen (S. Abb. 25).

Tabelle 14

Vergleich der Gitterkonstanten der Trirutile

	V_2WO_6	$VCrWO_6$	Cr_2WO_6
a [Å]	$4,62_3$	$4,59_5$	$4,57_2$
c [Å]	$8,89_5$	$8,88_4$	$8,84_7$
$\frac{c}{3}/a$	o,641	o,644	o,645

Die magnetische Suszeptibilität des V(III)-W(VI)-Trirutils berechnet sich bei Zimmertemperatur unter Annahme "freier" V^{3+}-Ionen zu $\chi_{Mol} = 226o.1o^{-6}$ bezogen auf eine Formeleinheit $(V_{o,67}W_{o,33})O_2$. Gefunden wurde aber nur $\chi_{Mol} = 1oo5.1o^{-6}$. Dies scheint zunächst gegen eine Konstitution mit V(III)-W(VI) zu sprechen. Die $1/\chi$-T-Kurve zeigt einen für Antiferromagnetismus typischen Verlauf mit einem extrapolierten Néelpunkt $T_N = 23o^{\circ}K$. (Vgl. Abb. 17 und 27) Der starke Antiferromagnetismus des V(III)-W(VI)-Trirutils ist keine Besonderheit dieser Verbindung, denn auch der entsprechende Chrom-Trirutil ist nach Bertaut [25] stark antiferromagnetisch. Sein Néelpunkt ist mit $T_N = 69^{\circ}K$ noch bedeutend tiefer. Bertaut hat mit Hilfe von Neutronenbeugung die magnetische Struktur von Cr_2WO_6 aufklären können, vgl. die Abbildung 2o [25].

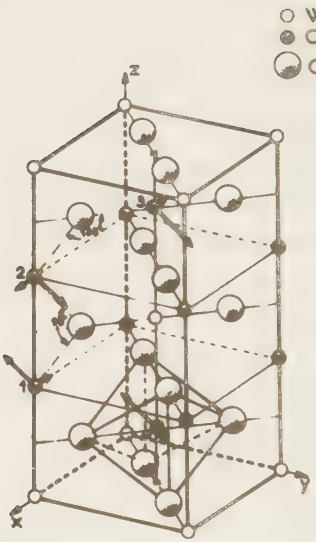

Abbildung 2o :

Magnetische Struktur von Cr_2W(

nach Bertaut[25].

Für die Paare Cr_1-Cr_4 und Cr_2-Cr_3 mit einem Winkel Cr-O-Cr von 135° und einem Cr-Cr-Abstand von 3,56 Å sind nur Superaustausch-Wechselwirkungen über den Sauerstoff möglich. Dagegen können bei den Paaren Cr_1-Cr_2 mit dem Cr-O-Cr-Winkel von 9o° und dem Cr-Cr-Abstand von 2,95 Å eventuell auch direkte Cr-Cr-Bindungen auftreten, wenn auch der Abstand dafür etwas groß erscheint.

Da der Trirutil V_2WO_6 völlig analog aufgebaut ist, kann man die Ergebnisse Bertaut's auf ihn übertragen: Die starke Herabsetzung der magnetischen Suszeptibilität beruht im Wesentlichen auf antiferromagnetischen Kopplungen durch Superaustausch, die sich in Richtung der c-Achse über weite Bereiche des Kristallgitters erstrecken, was durch die Ordnung der Kationen ermöglicht wird.

Der Antiferromagnetismus von V_2WO_6 und Cr_2WO_6 ist offensichtlich an die Trirutilstruktur, d.h. an die geordnete Verteilung der

Kationen gebunden, denn die im normalen Rutilgitter mit statistischer Verteilung der Kationen kristallisierenden V(III)- und Cr(III)-Verbindungen $VNbO_4$, $VTaO_4$, $CrNbO_4$ und $CrTaO_4$ vom Typ $(A_{0,5}B_{0,5})O_2$ befolgen exakt das Curie-Weiss'sche Gesetz mit kleinen θ -Werten und zeigen den für die V^{3+}- bzw. Cr^{3+}-Ionen zu erwartenden normalen Paramagnetismus[26].

Tabelle 15

Vergleich der Suszeptibilitäten $\chi_{Me^{3+}}$ und magnetischen Momente μ von V(III) und Cr(III) in Rutilen und Trirutilen bei T = 293°K

Verbindung	Struktur	$\chi_{Me^{3+}} \cdot 10^6$		θ	$\mu_{C.W.}$ [B.M.]		T_N [°K]
		gef.	ber.		gef.	ber.	
$VNbO_4$	Rutil	356o	339o	-1o	2,95	2,83	-
$VTaO_4$	Rutil	342o	339o	-15	2,92	2,83	-
V_2WO_6	Trirutil	15o8	339o		1,89 x)	2,83	23o
$CrNbO_4$	Rutil	5423	635o	-36	3,8o	3,87	-
$CrTaO_4$	Rutil	5298	635o	-38	3,77	3,87	-
Cr_2WO_6	Trirutil	3845	635o	x) μ_{eff}	3,o1 x)	3,87	69

Der eindeutige Beweis dafür, daß der Antiferromagnetismus an die Trirutilstruktur gebunden ist und daß in der Vanadinverbindung die Ladungsverteilung V(III)-W(VI) vorliegt, konnte durch Mischkristallbildung zwischen $(V_{0,67}W_{0,33})O_2$ und dem diamagnetischen TiO_2 erbracht werden. Die Darstellung von 2 MK mit 25 und 4o Mol% Ti(IV) gelang durch Umsetzung von V_2O_3 mit WO_3 und TiO_2 bei 1ooo°C unter Luftausschluß. Auf den Zählrohraufnahmen der beiden schwarzen homogenen MK traten keine Trirutilüberstrukturinterferenzen auf, sondern nur die Linien des einfachen tetragonalen Rutilgitters. Die Gitterkonstanten sind der Tabelle 16 zu entnehmen.

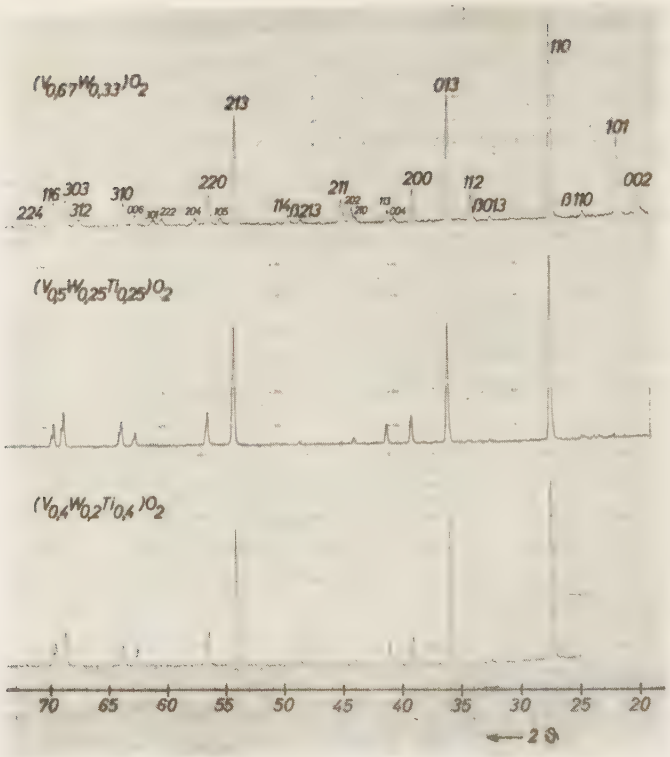

Abbildung 21 : Zählrohraufnahmen im System $(V_{0,67}W_{0,33})O_2$-TiO

Tabelle 16

Gitterkonstanten der Systeme $(V_{0,67}W_{0,33})O_2$ - TiO_2 und $(Cr_{0,67}W_{0,33})O_2$ - TiO_2

Verbindung	a [Å]	c [Å]	c/a
$(V_{0,67}W_{0,33})O_2$	$4,62_3$	$2,96_5$ (c/3)	0,641
$(V_{0,5}W_{0,25}Ti_{0,25})O_2$	$4,61_4$	$2,96_7$	0,643
$(V_{0,4}W_{0,2}Ti_{0,4})O_2$	$4,61_8$	$2,97_4$	0,644
$(Cr_{0,67}W_{0,33})O_2$	$4,57_2$	$2,94_9$ (c/3)	0,645

Fortsetzung von Tabelle 16 :

Verbindung	a [Å]	c [Å]	c/a
$(Cr_{o,5}W_{o,25}Ti_{o,25})O_2$	$4,57_5$	$2,94_9$	o,645
$(Cr_{o,4}W_{o,2}Ti_{o,4})O_2$	$4,58_8$	$2,95_6$	o,644

Der Einbau der vierwertigen Ti-Ionen zerstört also die Ordnung der Kationen im Trirutil. Damit verbunden ist ein Aufbrechen der antiferromagnetischen Kopplungen. Die beiden Vanadin-MK befolgen das Curie-Weiss'sche Gesetz mit kleinen Θ-Werten von -3o bzw. $-2o^{\circ}$, siehe dazu Abbildung 22. Die nach Curie-Weiss berechneten Momente weichen nur geringfügig vom "spin-only"-Wert für V^{3+} mit 2 ungepaarten d-Elektronen -μ= 2,83 B.M.- ab. Die Werte sind in Tabelle 17 zusammengestellt.

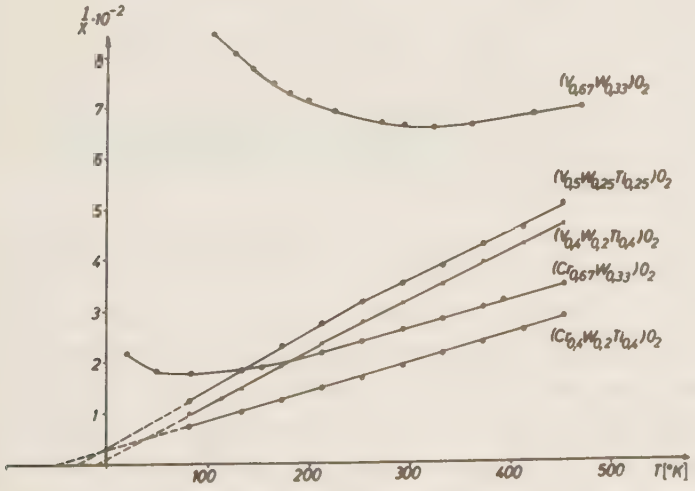

Abbildung 22 : $1/\chi$-T-Diagramm für die Systeme $(V_{o,67}W_{o,33})O_2$-TiO_2 und $(Cr_{o,67}W_{o,33})O_2$-TiO_2

Tabelle 17

Suszeptibilitäten $\chi_{Me^{3+}}$ und magnetische Momente der Systeme $(V_{o,67}W_{o,33})O_2$-TiO_2 und $(Cr_{o,67}W_{o,33})O_2$-TiO_2

Verbindung	$\chi_{Me^{3+}} \cdot 10^6$			μ C.W. [B.M.]	
	gef.	ber.		gef.	ber.
$(V_{o,67}W_{o,33})O_2$	1508	3390	-	1,89 x)	2,83
$(V_{o,5}W_{o,25}Ti_{o,25})O_2$	2849	3390	-30	2,75	2,83
$(V_{o,4}W_{o,2}Ti_{o,4})O_2$	3220	3390	-20	2,85	2,83
$(Cr_{o,67}W_{o,33})O_2$	3845	6350	-	3,01	3,87
$(Cr_{o,5}W_{o,25}Ti_{o,25})O_2$	4683	6350	-110	3,90	3,87
$(Cr_{o,4}W_{o,2}Ti_{o,4})O_2$	5221	6350	-50	3,80	3,87

x) μ_{eff}

Das gleiche Ergebnis erbrachte die Mischkristallbildung zwischen Cr_2WO_6 und TiO_2. Der MK mit 25 Mol% Ti(IV) zeigte zwar noch ganz schwache Ueberstrukturinterferenzen, bei 40 Mol% Ti lag jedoch auch hier die reine Rutilstruktur mit ungeordneter Verteilung der Kationen vor. Dieser MK zeigte auch ein normales magnetisches Verhalten.

Es fällt allerdings auf, daß die Cr_2WO_6-TiO_2-MK größere negative Θ-Werte als die entsprechenden Vanadinverbindungen ergeben, was auf noch vorhandene schwache Wechselwirkungen zwischen den Cr^{3+} Ionen auch bei großer Verdünnung hinweist. Die gleiche Erscheinung findet sich bei den in Tabelle 15 aufgeführten Rutilen $CrNbO_4$ und $CrTaO_4$. Dies ist insofern bemerkenswert, als der Chrom-Trirutil Cr_2WO_6 eine wesentlich tiefere Néeltemperatur (T_N=69°K) besitzt als der Vanadin-Trirutil (T_N=23°K), was bedeutet, daß zur Aufhebung der antiferromagnetischen Kopplungen in der Chromverbindung eine geringere Energie nötig ist als in der Vanadinverbindu

Abbildung 23 : Zählrohraufnahmen im System $(Cr_{0,67}W_{0,33})O_2$-TiO_2

Die MK-Bildung zwischen V_2WO_6 bzw. Cr_2WO_6 mit TiO_2 erbrachte auch den Nachweis dafür, daß in den Trirutilen keine direkten Me-Me-Bindungen vorliegen. Würde nämlich die starke Erniedrigung des Paramagnetismus von solchen Me-Me-Bindungen herrühren, so müßte beim Aufbrechen der Bindungen mit dem Einbau von TiO_2 die c-Achse und damit das c/a-Verhältnis größer werden, da sich

eventuelle Me-Me-Bindungen in Richtung der c-Achse erstrecken. Wie man aber der Tabelle 16 entnehmen kann, bleibt das c/a-Verhältnis beim Einbau von TiO_2 praktisch unverändert. Der geringe Anstieg bei der Vanadin-Verbindung rührt daher, daß das eingebaute TiO_2 selbst ein geringfügig größeres c/a-Verhältnis besitzt.

b) Die MK-Reihe $(V_{0,67}W_{0,33})O_2$ (Trirutil)-VO_2

Aus dem im Vorangehenden erbrachten Nachweis, daß bei der Zusammensetzung $(V_{0,67}W_{0,33})O_2$ ein Vanadin(III)-Wolfram(VI)-oxid mit Trirutilstruktur vorliegt, folgt, daß im System VO_2-WO_2 ausgehend vom Trirutil zwei MK-Reihen $(V_xW_{1-x})O_2$ existieren: eine MK-Reihe mit VO_2 im Bereich $0,67 \leqq x \leqq 1,00$ und eine zweite mit WO_2 im Bereich $0 \leqq x \leqq 0,67$.

Bei $x = 0,67$ treffen die beiden MK-Reihen zusammen und damit findet die Sonderstellung des Trirutils im Gang der Gitterkonstanten, der Suszeptibilitäten und der Leitfähigkeiten eine einfache Erklärung.

Durch MK-Bildung mit VO_2 wird ebenso wie durch MK-Bildung mit TiO_2 die Trirutilstruktur zerstört. Schon bei der Zusammensetzung $(V_{0,7}W_{0,3})O_2$ liegt die normale Rutilstruktur vor. Damit wird auch wieder der normale Paramagnetismus der V^{3+}-Ionen wirksam. Die Suszeptibilität steigt steil an und setzt sich additiv aus dem V(III)- und dem V(IV)-Anteil zusammen, wie aus den Formulierungen der Tabelle 18 zu ersehen ist.

Tabelle 18

Molsuszeptibilitäten der vanadinreichen $(V_xW_{1-x})O_2$-Phase

Verbindung	Elektronenverteilung	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$ für T=293°K	
		gef.	ber.
$(V_{0,75}W_{0,25})O_2$ =	$(V^{3+}_{0,50}W^{6+}_{0,25}V^{4+}_{0,25})O_2$	2026	2012
$(V_{0,80}W_{0,20})O_2$ =	$(V^{3+}_{0,40}W^{6+}_{0,20}V^{4+}_{0,40})O_2$	1968	1864
$(V_{0,90}W_{0,10})O_2$ =	$(V^{3+}_{0,20}W^{6+}_{0,10}V^{4+}_{0,70})$	1114	1567
$(V_{0,95}W_{0,05})O_2$ =	$(V_{0,10}W_{0,05}V_{0,85})O_2$	902	1419
VO_2		99	1273

Für die Präparate mit x = 0,75 und x = 0,80 stimmen die so berechneten χ_{Mol}-Werte befriedigend mit den theoretischen, für "freie" V^{3+}- und V^{4+}-Ionen zu erwartenden Werten überein. Erst bei weiterer Erhöhung des V(IV)-Anteils -x = 0,90 und x = 0,95- treten in zunehmendem Maß auch V-V-Bindungen auf, die Suszeptibilität wird wieder kleiner und die gefundenen Werte bleiben hinter den theoretischen Werten zurück. Der MK mit x = 0,95 besitzt bei T_N=205°K einen Néelpunkt. Der Néelpunkt des reinen VO_2 wird also durch den Einbau von 15 Mol% $(V_{0,67}W_{0,33})O_2$ um 135° erniedrigt (vgl. Abb. 17).

Der Abfall der c-Achse vom Trirutil zum VO_2 hat seine Ursache in dem Einbau des kleineren V^{4+}-Ions mit r = 0,63 Å anstelle von $\frac{2V^{3+} + 1W^{6+}}{3} = \frac{2 \times 0,74 + 0,62}{3} = 0,70$ Å. Dazu kommt die in c-Richtung verkürzend wirkende Ausbildung von V-V-Bindungen.

Die Leitfähigkeit, die für den Trirutil klein sein muß, weil ein Elektronenübergang zwischen V^{3+} und W^{6+} wegen der damit verbundenen Aenderung der Gitterenergie nicht in nennenswertem Maße stattfinden wird, muß mit dem Einbau von V^{4+} stark ansteigen und zu Valenzhalbleitung führen. Daher ist auch die Aktivierungsenergie, die an dem Präparat mit x = o,8o gemessen wurde, sehr klein. Auffällig ist, daß im Gang der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des Trirutils der Néelpunkt nicht in Erscheinung tritt (s.Abb. 19, S. 53).

Dies bestätigt wieder die Theorie, daß der Antiferromagnetismus durch Superaustausch über die Sauerstoffatome zustande kommt, denn ein Aufbrechen von V-V-Bindungen sollte ähnlich wie im Fall des VO_2 zu einem Anstieg der Leitfähigkeit oberhalb des Néelpunkts führen.

c) Die MK-Reihe $(V_{o,67}W_{o,33})O_2$ (Trirutil) - WO_2

Auch durch eine Mischkristallbildung mit WO_2 geht die geordnete Trirutilstruktur in die ungeordnete einfache Rutilstruktur über. Wie schon erwähnt, treten im MK mit x = o,65 die Trirutilüberstrukturinterferenzen noch schwach auf, im MK mit x = o,6o fehlen sie jedoch bereits.

Der Uebergang zur ungeordneten Struktur ist wieder mit einem Anstieg der Suszeptibilität verbunden, vgl. Abb. 15, der jedoch deutlich geringer ist als auf der vanadinreichen Seite. Daraus folgt, daß die Verhältnisse in der WO_2-MK-Reihe anders sein müssen als in der MK-Reihe des Trirutils mit VO_2. Wären die Präparate mit x = o,6 , o,5 und o,33 Mischkristalle zwischen Vanadin(III)-Wolfram(VI)-oxid und WO_2 entsprechend der Formulierung in Tabelle 19, so müßte allein der vom V(III) herrührende Anteil der Suszeptibilität zu einem beträchtlich höheren Wert

führen als experimentell gefunden wurde.

Tabelle 19

Molsuszeptibilitäten der wolframreichen $(V_xW_{1-x})O_2$-Phase

Verbindung	Elektronenverteilung	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$ für T=293°K	
		gef.	ber.f. V^{3+}-Anteil
$(V_{0,60}W_{0,40})O_2$	$= (V^{3+}_{0,60}W^{6+}_{0,30}W^{4+}_{0,10})O_2$	1422	2035
$(V_{0,50}W_{0,50})O_2$	$= (V^{3+}_{0,50}W^{6+}_{0,25}W^{4+}_{0,25})O_2$	970	1695
$(V_{0,33}W_{0,67})O_2$	$= (V^{3+}_{0,33}W^{6+}_{0,17}W^{4+}_{0,50})O_2$	574	1130

Eine Erklärung dafür bietet die folgende Annahme: Die Untersuchung des Systems TiO_2-WO_2 hatte ergeben, daß auch bei hohem Ti-Gehalt die W(IV)-Kationen überwiegend in W-W-Bindungen festgelegt sind. Daher werden auch in den MK zwischen $(V_{0,67}W_{0,33})O_2$ und WO_2 die W^{4+}-Kationen Me-Me-Bindungen eingehen, so daß sie magnetisch nicht wirksam sind. Die Tendenz zur Ausbildung solcher W-W-Bindungen wird aber weiterhin dazu führen, daß ein gewisser Anteil des Vanadin(III)-Wolfram(VI)-oxids in Vanadin(IV)-Wolfram(IV)-oxid übergeht, weil sich dadurch weitere W-W-Bindungen ausbilden können. Damit erniedrigt sich auch der Paramagnetismus. Welcher Anteil als V(IV)-W(IV)-oxid in diesen MK vorliegt, läßt sich aus den experimentellen Werten nicht ermitteln.

Die mit dem WO_2-Gehalt an Zahl zunehmenden W-W-Bindungen bewirken die Kontraktion der c-Achse in diesem Teil der MK-Reihe, bis bei der Zusammensetzung $(V_{0,33}W_{0,67})O_2$ der Anteil der W-W-Paare so groß geworden ist, daß die Struktur monoklin verzerrt wird und kontinuierlich in die des reinen WO_2 übergeht.

Der starke Anstieg der Leitfähigkeit vom Trirutil zum WO_2 kann durch Valenzwechsel zwischen W^{6+} und W^{4+} und vielleicht auch zwischen V^{3+} und V^{5+} verursacht sein, bei hohem W^{4+}-Gehalt wird die Valenzhalbleitung in die metallische Leitung des WO_2 übergehen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß in der MK-Reihe $(V_xW_{1-x})O_2$ bei kleinem x überwiegend W(IV)- und V(IV)-Ionen vorliegen, mit steigendem x zunehmend auch W(VI)- und V(III)-Ionen auftreten, bis bei x = o,67 nur noch die beiden letzteren vorhanden sind. Mit dieser Vorstellung über die Konstitution der MK-Reihe lassen sich alle gefundenen Eigenschaften zwanglos erklären.

VII. Zur Frage der Elektronenverteilung in den behandelten Rutilsystemen

Die experimentellen Ergebnisse der Abschnitte II-VI haben gezeigt, daß nur in dem zuletzt behandelten System VO_2-WO_2 ein Valenzwechsel stattfindet. In den Systemen VO_2-MoO_2, TiO_2-WO_2 und MoO_2-WO_2 liegen dagegen ausschließlich vierwertige Kationen vor. Die Redoxpotentiale, mit deren Hilfe man in wässrigen Systemen die Lage von Redoxgleichgewichten genau berechnen kann, verlieren bei Festkörperreaktionen ihre Gültigkeit. Es lassen sich jedoch auch für die oben angeführten Oxidsysteme Voraussagen über die Lage des Redoxgleichgewichts machen, wenn man die Bildungsenthalpien ΔH_o der Oxide aus den Elementen als ein Maß für die thermodynamische Stabilität der betreffenden Wertigkeitsstufe auffaßt.

Es läßt sich z.B. aus den Bildungsenthalpien der Ti- und W-oxide:

$2Ti + 3/2\ O_2 \longrightarrow Ti_2O_3 \quad \Delta H_o = -360{,}7$ kcal/Mol

$Ti + O_2 \longrightarrow TiO_2 \quad \Delta H_o = -228{,}4$ "

$W + O_2 \longrightarrow WO_2 \quad \Delta H_o = -137{,}2$ "

$W + 3/2O_2 \longrightarrow WO_3 \quad \Delta H_o = -201{,}2$ "

leicht ausrechnen, daß für den Ablauf der Reaktion

$$2\ TiO_2 + WO_2 \longrightarrow Ti_2O_3 + WO_3 + 32{,}1 \text{ kcal}$$

eine Energie von 32,1 kcal/Formelumsatz nötig wäre. Das Gleichgewicht wird daher ganz auf der linken Seite liegen, was mit den experimentellen Daten im System TiO_2-WO_2 übereinstimmt.

Diese Rechnung kann natürlich nur Näherungswerte ergeben, da sie die verschiedenen Gitterenergien nicht berücksichtigt, die bei der Umordnung der einzelnen Oxidgitter zum Rutilgitter auftreten. Auch wurden die Entropieanteile vernachlässigt, doch stellt dies bei Festkörperreaktionen keinen großen Fehler dar.

Daß aufgrund solcher Berechnungen durchaus verläßliche Voraussagen über den Ablauf von Redoxreaktionen im festen Zustand gemacht werden können, zeigen die Beispiele der Tabelle 20.

Tabelle 20

Reaktionsenthalpien in Rutilsystemen

System	Redoxreaktion	Reaktionsenthalpie
VO_2-WO_2	$2\ VO_2 + WO_2 \longrightarrow V_2O_3 + WO_3$	$\Delta H = -18{,}6$
VO_2-MoO_2	$2\ VO_2 + MoO_2 \longleftarrow V_2O_3 + MoO_3$	$\Delta H = +6{,}5$
VO_2-NbO_2	$2\ VO_2 + 2NbO_2 \longrightarrow V_2O_3 + Nb_2O_5$	$\Delta H = -33{,}6$
VO_2-TiO_2	$2\ VO_2 + 2TiO_2 \longleftarrow V_2O_5 + Ti_2O_3$	$\Delta H = +57{,}0$
MoO_2-TiO_2	$MoO_2 + 2TiO_2 \longleftarrow MoO_3 + Ti_2O_3$	$\Delta H = +58{,}6$

Die Richtung der Pfeile zeigt die tatsächliche Lage der Gleichgewichte an. Die Bildungsenthalpien ΔH_o sind dem "Handbook of Chemistry and Physics" entnommen[27], die Werte für die Mo-oxide stammen aus einer neueren Arbeit[28].

Die Gültigkeit der Rechnung wird durch die experimentellen Daten in vollem Umfang bestätigt. Es tritt z.B. im System VO_2-MoO_2 kein Vanadin(III)-Molybdän(VI)-oxid auf, wohl aber im System VO_2-WO_2 ein Vanadin(III)-Wolfram(VI)-oxid.

VIII. Verbindungen mit Trirutilstruktur

Die Trirutilstruktur (Abb. 24) ist ebenso wie die Rutilstruktur wegen der oktaedrischen Sauerstoffkoordination an ein bestimmtes Radienverhältnis r_{Kat}: $r_{O^{2-}}$ gebunden, das sich aus den geometrischen Beziehungen für den Idealfall zu o,73 bis o,41 berechnet. Darüber hinaus kann die Trirutilstruktur nur auftreten, wenn mindestens zwei verschiedenartige Kationen A und B in der Verbindung enthalten sind, also in ternären Oxiden der allgemeinen Zusammensetzung AB_2O_6 bzw. A_2BO_6, da die Positionen der A- und B-Kationen im Gitter vertauschbar sind. Ferner müssen die Kationen in Richtung der c-Achse die geordnete Folge -A-B-B-A-B- bzw. -B-A-A-B-A-A- aufweisen. Da die Summe der Ladungen der Kationen + 12 sein muß, sind Trirutile bei folgenden Kombinationen möglich:

		Bisher bekannte Beispiele
$A^{2+}B_2^{5+}O_6$	2,5-Trirutil	$MgTa_2O_6$, $MgSb_2O_6$ (statt Mg auch C Ni, Fe)
$A_2^{3+}B^{6+}O_6$	3,6-Trirutil	Cr_2WO_6, Cr_2TeO_6, Fe_2TeO_6, Ga_2Te Al_2TeO_6
$A^{4+}B_2^{4+}O_6$	4,4-Trirutil	---
$A_2^{2+}B^{8+}O_6$	2,8-Trirutil	---

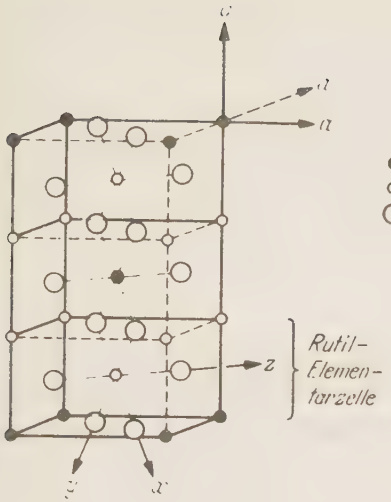

Abbildung 24 :

Die Trirutilstruktur

Beispiele für 2,5-Trirutile sind in ternären Oxiden mit Ta_2O_5 und Sb_2O_5 schon lange bekannt. Die entsprechenden Verbindungen mit Nb_2O_5 kristallisieren jedoch merkwürdigerweise in der orthorhombischen Columbitstruktur[23].

Verbindungen vom Typ $A_2^{3+}B^{6+}O_6$ mit W(VI) und Te(VI) sind erstmalig von G. Bayer beschrieben worden[24].

4,4-Trirutile existieren nicht. In den Systemen TiO_2-WO_2, TiO_2-NbO_2, TiO_2-MoO_2, MoO_2-WO_2 tritt bei der Zusammensetzung AB_2O_6 stets nur die einfache Rutilstruktur auf, so daß für die Stabilität der Trirutilstruktur anscheinend noch die weitere Bedingung gilt, daß nämlich die Kationen A und B sich in ihrer Ladung um mindestens 3 Einheiten unterscheiden müssen. Auf diese Bedingung ist schon von Bayer aufmerksam gemacht worden[24].

Verbindungen $A_2^{2+}B^{8+}O_6$ sind bisher nicht bekannt. Ihre Darstellung dürfte auf große Schwierigkeiten stoßen, da als Oxide mit 8-wertigem

Metall nur OsO_4 und RuO_4 in Betracht kommen, die jedoch bereits bei ca. 1oo°C sieden und bei höheren Temperaturen in niedere Oxide zerfallen.

Die Summe der Kationenladungen mit +12 kann aber auch durch eine Kombination von drei verschiedenen Kationen erreicht werden:

$A^{2+}B_I^{4+}B_{II}^{6+}O_6$ 2,4,6-Trirutil

$A^{1+}B_I^{5+}B_{II}^{6+}O_6$ 1,5,6-Trirutil

$A^{3+}B_I^{4+}B_{II}^{5+}O_6$ 3,4,5-Trirutil

3,4,5-Trirutile, z.B. $Cr^{3+}Ti^{4+}Ta^{5+}O_6$, sind nicht zu erwarten, da die Differenzen der Ladungen zu niedrig sind. Das angeführte Beispiel ist vielmehr ein MK zwischen $CrTaO_4$ und TiO_2 mit Rutilstruktur, also ungeordneter Verteilung der Kationen.

Im folgenden wird über Versuche zur Darstellung bisher nicht bekannter Trirutile berichtet.

1. Verbindungen mit W(VI)

a) 3,6-Trirutile

Es wurden folgende Oxide 3-wertiger Kationen mit WO_3 umgesetzt: V_2O_3, Rh_2O_3, Fe_2O_3, Mn_2O_3, Ga_2O_3 und Al_2O_3. Davon reagierten nur die beiden erstgenannten zu Verbindungen mit Trirutilstruktur.

Die Verbindung V_2WO_6 wurde bereits im Kapitel VI ausführlich behandelt. Dort wurde auch schon erwähnt, daß ein V(III)-Cr(III)-W(VI)-oxid, $VCrWO_6$, mit Trirutilstruktur existiert. Diese Verbindung wurde aus V_2O_3, Cr_2O_3 und WO_3 erhalten. Sie kann als MK zwischen den beiden Trirutilen V_2WO_6 und Cr_2WO_6 aufgefaßt werden. Dieses Beispiel zeigt, daß die Trirutilstruktur in Verbindungen vom Typ A_2BO_6 auch erhalten bleibt, wenn die beiden Kationen A nicht identisch sind. Wesentlich ist also nur, daß sie gleiche Ladung ha

Rh_2O_3 reagierte mit WO_3 zu einer schwarzen Verbindung Rh_2WO_6. Die für den Trirutil charakteristischen Ueberstrukturinterferenzen sind bei der Rhodiumverbindung allerdings sehr viel schwächer als bei der Chrom- und Vanadinverbindung. Dies ist auch zu erwarten, weil die Intensitäten dieser Interferenzen umso größer sein müssen, je unterschiedlicher das Streuvermögen der beiden Metallatome ist. Dieser Unterschied ist nun zwischen Rhodium und Wolfram viel geringer als zwischen Vanadin bzw. Chrom und Wolfram.

Mit Fe_2O_3 entstand zwar eine Verbindung der Formel Fe_2WO_6, doch besitzt diese nicht die Trirutil - sondern die Columbitstruktur, wie auch schon Bayer feststellte[24]. Es läßt sich aber Fe^{3+} in eine Verbindung mit Trirutilstruktur einbauen, wenn man in der Verbindung Cr_2WO_6 einen Teil des Chroms durch Eisen ersetzt. So konnten durch Umsetzung geeigneter Mischungen von Cr_2O_3 und Fe_2O_3 mit WO_3 die beiden ebenfalls schwarzen Trirutilphasen $FeCrWO_6$ und $Fe_{1,5}Cr_{0,5}WO_6$ erhalten werden. Bei noch größerem Eisengehalt ($Fe_{1,9}Cr_{0,1}WO_6$) trat wieder die Columbitstruktur auf. Der entsprechende Versuch, im Gitter des V_2WO_6 einen Teil des Vanadins durch Eisen zu ersetzen, mißlang jedoch. Statt dessen läuft folgende Reaktion ab, wie den Röntgenaufnahmen zu entnehmen war:

$$0,5Fe_2O_3 + 0,5V_2O_3 + WO_3 = FeWO_4 + VO_2$$

Das dreiwertige Eisen wird durch V(III) zu Fe(II) reduziert.

Die Umsetzung von Mn_2O_3 mit WO_3 verläuft unter Disproportionierung. Sie führt gemäß der Gleichung

$$Mn_2O_3 + WO_3 = MnWO_4 + MnO_2$$

wiederum zum Wolframittyp. MnO_2 bleibt bei der Reaktionstemperatur von 900° natürlich nicht erhalten, sondern zerfällt unter Sauerstoffabgabe zu Mn_2O_3. Auch die partielle Substitution von Vanadin oder Chrom in den Trirutilphasen V_2WO_6 und Cr_2WO_6 durch Mn(III) gelang nicht. Die Umsetzungen nahmen folgenden Verlauf:

$o,5\ Cr_2O_3 + o,5\ Mn_2O_3 + WO_3 = o,5\ Cr_2WO_6 + o,5\ MnWO_4 + o,5$

$o,5\ V_2O_3 + o,5\ Mn_2O_3 + WO_3 = MnWO_4 + VO_2$

Während das eingesetzte Mn^{3+} im ersten Fall zu Mn^{2+} und Mn^{4+} disproportioniert, wird es im zweiten Fall durch V^{3+} zu Mn^{2+} reduziert.

Die Oxide von Aluminium und Gallium reagieren bei den angewand ten Temperaturen bis $1100^{o}C$ nicht mit WO_3. Versucht man, in die Verbindungen V_2WO_6 oder Cr_2WO_6 Al^{3+} oder Ga^{3+} einzubauen so kommt man zu wesentlich kleineren Gehalten als beim Eisen. Im Falle des Galliums konnte nur durch eine geringe Verschiebun der Interferenzen festgestellt werden, daß es ins Gitter eintritt. Dagegen ließ sich Al_2O_3 bis zur Zusammensetzung $Cr_{1,5}Al_{o,5}WO$ unter Erhalt der Trirutilstruktur einbauen.

b) Versuche zur Darstellung von 2,4,6-Trirutilen $A^{2+}B_{I}^{4+}B_{II}^{6+}O_6$

Trotz großer Variation der eingesetzten Oxide -A = Mg, Zn, Cu Co, Ni, B_I = Ti(IV), V(IV) und Ir(IV), B_{II} = W(VI)- gelang es nich die gewünschten ternären Oxide zu erhalten. Es entstanden vielme die Wolframate der zweiwertigen Metalle $Me^{2+}WO_4$, die die Wolfr mitstruktur besitzen, während die Dioxide der vierwertigen Metall unverändert im Reaktionsgemisch verblieben.

c) 1,5,6-Trirutile $A^{1+}B_{I}^{5+}B_{II}^{6+}O_6$

Verbindungen dieses Typs konnten ohne Schwierigkeiten erhalten werden. Durch Umsetzen von LiF oder Li_2CO_3 und Nb_2O_5 bzw. Ta_2O_5 mit WO_3 an der Luft bildeten sich bereits bei $700^{o}C$ die weißen Verbindungen $LiNbWO_6$ und $LiTaWO_6$, die beide Trirutilstruktur aufweisen, s. Abb. 26. Diese Verbindungen sind

thermisch nicht sehr stabil und zersetzen sich beim Erhitzen auf über 800°C. Die Zersetzungsprodukte ergeben ein äußerst linienreiches Röntgendiagramm und wurden nicht identifiziert.

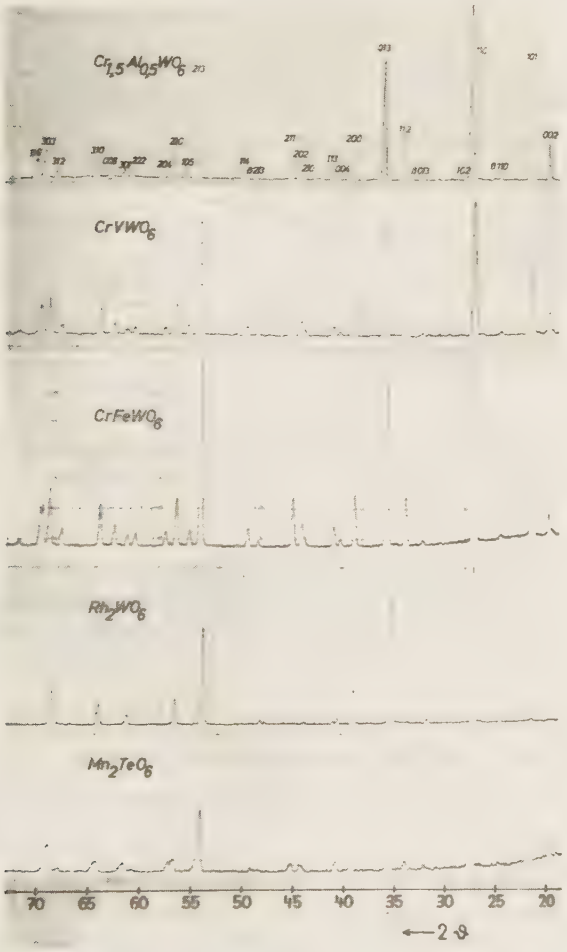

Abbildung 25 : Zählrohraufnahmen einiger Trirutile

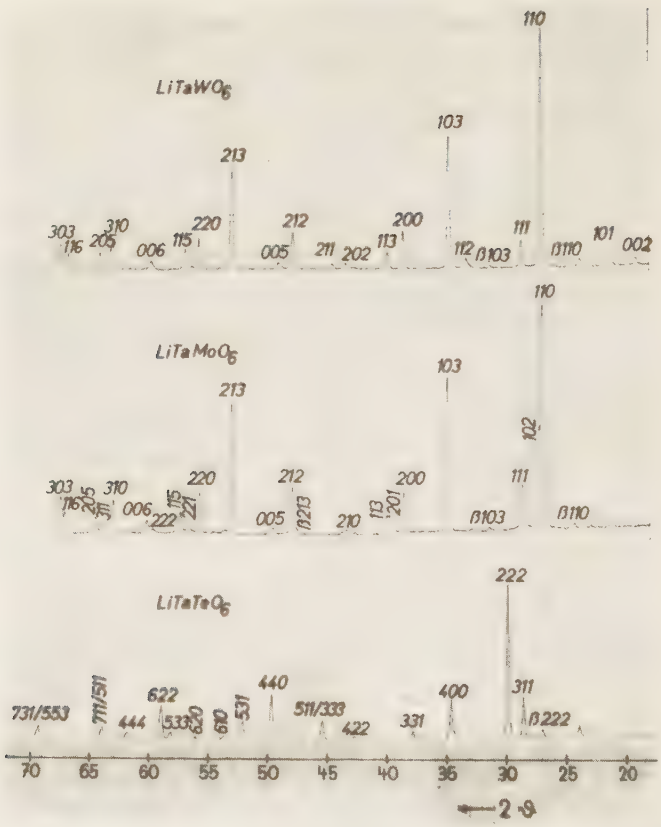

Abbildung 26 : Zählrohraufnahmen von $LiTaWO_6$, $LiTaMoO_6$ und $LiTaTeO_6$

2. Verbindungen mit Mo(VI)

Verbindungen des 6-wertigen Molybdäns mit Trirutilstruktur sind bisher nicht gefunden worden. Versuche, die den Wolframverbindungen V_2WO_6 und Cr_2WO_6 entsprechenden Molybdänverbindungen darzustellen, brachten nicht das gewünschte Ergebnis. Zwar bildet sich mit V_2O_3 ein homogenes Produkt der Zusammensetzung V_2Mo

doch hat dieses die normale Rutilstruktur. Die Kationen sind also nicht geordnet sondern statistisch verteilt. Wie im Abschnitt V gezeigt wurde, wird das V(III) vom Mo(VI) oxydiert, so daß beide Metalle vierwertig vorliegen und damit die Voraussetzungen für das Auftreten der Trirutilstruktur nicht gegeben sind.

Setzt man Cr_2O_3 mit MoO_3 um, so bildet sich bei Temperaturen bis zu 1000°C ein inhomogenes Produkt aus zwei Phasen, von welchen die eine grün, die andere rotbraun ist. Das Gemenge läßt sich gut trennen und der grüne Anteil als unverändertes Cr_2O_3 identifizieren. Der rotbraune Anteil liefert ein sehr linienreiches Röntgendiagramm und konnte als $Cr_2Mo_3O_{12}$ identifiziert werden. Trunov und Kovba haben gleichfalls festgestellt, daß sich bei der Umsetzung von Cr_2O_3 und MoO_3 unabhängig vom Mischungsverhältnis stets die oben genannte Verbindung bildet[29].

Bei der Reaktion von LiF bzw. Li_2CO_3 mit Ta_2O_5 und MoO_3 entstand bei 650-700°C ein olivfarbenes homogenes Pulver. Die Zählrohraufnahme ließ sich tetragonal mit der dreifachen c-Achse des Rutils indizieren. Die Gitterkonstanten liegen in der gleichen Größe wie die der entsprechenden Wolframverbindung. Bei der dargestellten neuen Verbindung $LiTaMoO_6$ handelt es sich um die bisher einzige bekannte Molybdän(VI)-Verbindung mit Trirutilstruktur. Der Temperaturbereich, in dem die Darstellung möglich ist, ist allerdings sehr eng begrenzt. Während bei 550° noch keine Reaktion stattfindet, verliert die Verbindung bei etwa 650° bereits wieder MoO_3. Aus diesem Grund war es bisher nicht möglich, die Verbindung frei von Nebenprodukten zu erhalten. Auf dem Röntgendiagramm finden sich schwache Linien, die den Verbindungen $LiTaO_3$ und Ta_2O_5 zuzuordnen sind , s.Abb. 26.

Auch die im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Wolframverbindungen $LiTaWO_6$ und $LiNbWO_6$ sind thermisch instabil, doch tritt bei ihnen der Zerfall erst oberhalb 800° ein.

3. Verbindungen mit Te(VI)

Bayer hat gefunden, daß sich vom Tellur leicht Verbindungen der Formel $A_2^{3+}Te^{6+}O_6$ mit Trirutilstruktur darstellen lassen[24]. Das 6-wertige Tellur, das in Form des Trioxids nicht sehr stabil ist, und bereits ab 400° Sauerstoff abgibt, wird offensichtlich durch den Einbau in das Trirutilgitter stabilisiert und läßt sich unzersetzt auf etwa 750° erhitzen.

Zur Darstellung der Te(VI)-Verbindungen wurde nicht TeO_3 selbst, sondern das Dioxid eingesetzt, das beim Erhitzen in Sauerstoffathmosphäre bzw. an der Luft zur 6-wertigen Stufe oxydiert wird.

Als neue Trirutilverbindung konnte das schwarze Mn_2TeO_6 dargestellt werden, das sich bereits bei 650° aus Mn_2O_3 und TeO_2 unter Sauerstoffaufnahme bildet. Wie schon im 1. Teil dieses Kapitels erwähnt wurde, ließ sich die entsprechende Wolframverbindung nicht darstellen. Dagegen war es mit Rhodium genau umgekehrt: zwar konnte bei 1100°C die Verbindung Rh_2WO_6 erhalten werden, aber mit Tellur bildet sich kein entsprechender Trirutil. Wahrscheinlich ist die Temperatur von 700° für diese Reaktion zu tief, bei höheren Temperaturen sublimiert jedoch TeO_2 ab.

Der Ersatz der beiden 3-wertigen Kationen durch ein 2- und ein 4-wertiges Kation ergab wie bei den Versuchen mit Wolfram keine neuen Verbindungen mit Trirutilstruktur. Aber während sich 1,5,6 Trirutile mit W(VI) und sogar mit Mo(VI) wie $LiNbWO_6$ und $LiTaMoO_6$ darstellen ließen, führte die Reaktion zwischen Li_2CO_3 Ta_2O_5 und TeO_2 bei 650° unter Luftzutritt zu der Verbindung $LiTaTeO_6$ mit einer völlig anderen Struktur. Die Zählrohraufnahm ließ sich kubisch indizieren, vgl. Tabellen im experimentellen Te und ergab eine Gitterkonstante von a = 10,40 Å. Diese liegt damit in der Größe von Verbindungen mit Pyrochlorstruktur. Auffallend ist, daß bei der gleichen Zusammensetzung, jedoch mit

einem großen Alkali-Ion an Stelle von Lithium, z.B. $CsTaWO_6$ oder $CsSbTeO_6$ analoge Röntgendiagramme mit ähnlichen Gitterkonstanten auftreten. Diese Verbindungen wurden kürzlich am hiesigen Institut von Babel und Viebahn erstmalig dargestellt und ihre Struktur aufgeklärt[30].

4. Röntgenographische Untersuchungen

Zur Auswertung standen Zählrohraufnahmen und zum Teil auch Guinier-Aufnahmen zur Verfügung (Abb. 25, 26).

In der folgenden Tabelle sind die Gitterkonstanten der hier dargestellten Trirutile aufgeführt.

Tabelle 21

Gitterkonstanten von Trirutilen

Verbindung	$r_{Me^{3+}}$	$r_{Me^{6+}}$	a [Å]	c [Å]	$\frac{c}{3}/a$	
$Cr_{1,5}Al_{0,5}WO_6$	0,61	0,62	$4,56_1$	$8,81_4$	0,644	
Cr_2WO_6	0,63	"	$4,57_2$	$8,84_7$	0,645	
$CrFeWO_6$	0,635	"	$4,60_2$	$8,89_9$	0,644	
$Cr_{0,5}Fe_{1,5}WO_6$	0,64	"	$4,60_6$	$8,92_5$	0,646	
$CrVWO_6$	0,68	"	$4,59_5$	$8,88_4$	0,644	
Rh_2WO_6	0,68	"	$4,59_9$	$9,07_3$	0,658	
V_2WO_6	0,74	"	$4,62_3$	$8,89_5$	0,641	
Al_2TeO_6	0,51	0,56	$4,44_5$	8,70	0,652	[24]
Ga_2TeO_6	0,62	"	4,54	8,97	0,658	[24]
Cr_2TeO_6	0,63	"	$4,54_5$	8,99	0,659	[24]
Fe_2TeO_6	0,64	"	4,59	$9,12_5$	0,663	[24]
Mn_2TeO_6	0,66	"	$4,59_1$	$9,05_4$	0,657	

Fortsetzung von Tabelle 21 :

Verbindung	$\frac{r_{Me^{5+}} + r_{Me^{6+}}}{2}$	r_{Li^+}	a[Å]	c[Å]	$\frac{c}{a}/3$
$LiTaMoO_6$	o,65	o,68	$4,67_0$	$9,24_7$	o,66o
$LiTaWO_6$	o,65	"	$4,67_1$	$9,3o_6$	o,664
$LiNbWO_6$	o,655	"	$4,68_1$	$9,27_4$	o,66o

Aus der obenstehenden Tabelle 21 kann man dreierlei entnehmen:

1. In den Verbindungen A_2BO_6 steigt von einigen Ausnahmen abgesehen das c/a-Verhältnis bei konstantem B mit wachsendem Ionenradius von A. Dies läßt sich besonders schön in der Reihe der Te-Verbindungen zeigen. (Ueber die Sonderstellung von Mn_2TeO_6 siehe unter 3).)
   Der Grund dafür ist, daß sich die Ionengröße stärker auf die c-Achse (Oktaederketten) als auf die a-Achse auswirkt. Bei den W-Verbindungen fällt V_2WO_6 aus der Reihe, woraus man schließen kann, daß der Ahrens'sche Wert für den Ionenradius des V^{3+} mit r = o,74 Å sicherlich zu hoch ist. (Goldschmidt gibt einen Wert von r = o,65 Å an.)

2. Bei gleichem Kation A haben die Te-Verbindungen ein größeres c/a-Verhältnis als die W-Verbindungen. Dies ist auffallend, da der Ionenradius von Te^{6+} mit r = o,56 Å kleiner angegeben wird als der des W^{6+} mit r = o,62 Å . Aehnliche Verhältnisse finden sich bei den von Byström beschriebenen Trirutilen mit Sb(V) und Ta(V): das c/a-Verhältnis ist bei den Trirutilen mit Sb(V) durchwegs größer als bei den entsprechenden Verbindungen mit Ta(V), obgleich die Ionenradien den umgekehrten Gang zeigen $r_{Ta(V)} = o,68$ Å , $r_{Sb(V)} = o,62$ Å .
   Reinen[31] hat versucht, die unterschiedlichen c/a-Werte mit der Annahme von Sauerstoff-Metall π-Bindungen zu erklären.

Solche π-Bindungen können sich nur ausbilden, wenn unbesetzte t_{2g}-Orbitale beim Metallatom vorhanden sind. Dies ist beim Ta(V) und W(VI) der Fall, nicht aber beim Sb(V) und Te(VI), die beide die Konfiguration d^{10} besitzen. Aufgrund der sterischen Verhältnisse sind π-Bindungen nur in der xz- und yz-Ebene möglich, vgl. dazu Abb. 24. Da die Ueberlappung in der x- und y-Richtung jeweils größer ist als in der z-Richtung, resultiert aus den π-Bindungen eine Abnahme des c/a-Verhältnisses.

3. In der Reihe der Tellur-Trirutile sollte Mn_2TeO_6 aufgrund des Ionenradius von Mn^{3+} (o,66 Å) das größte c/a-Verhältnis besitzen. Das gefundene kleine c/a-Verhältnis deutet auf eine Jahn-Teller-Verzerrung hin, die für Mn^{3+} mit $3d^4$ im Oktaederfeld auch zu erwarten ist. Der Jahn-Teller-Effekt führt zu einer Kontraktion der Sauerstoffoktaeder in der xy-Ebene (s. Abb. 24) und bedingt so die Abnahme des c/a-Wertes.

5. Magnetische Messungen

Die χ_{Mol}-Werte der folgenden Tabelle sind stets auf ein Grammatom des paramagnetischen Ions in den Verbindungen A_2BO_6 bezogen, bei zwei magnetisch wirksamen Ionen A und A' ist χ_{Mol} gleich der halben Summe von $\chi_A + \chi_{A'}$. Die Werte gelten für $T = 293^oK$. T_N bedeutet die Néeltemperatur.

Tabelle 22

Suszeptibilitäten χ_{Mol} von Trirutilen

Verbindung	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$ gef.	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$ ber.	T_N [°K]
V_2WO_6	15o8	339o	23o
$VCrWO_6$	3o4o	487o	13o
Cr_2WO_6	3845	635o	69 [25]
$CrFeWO_6$	366o	1o575	264
$Cr_{o,5}Fe_{1,5}WO_6$	3652	12687	3oo
$Cr_{1,5}Al_{o,5}WO_6$	435o	635o	< 75
Rh_2WO_6	184	1o15o	-
Cr_2TeO_6	335o	635o	121 [32]
Mn_2TeO_6	81oo	1o15o	-

Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilitäten ist den Tabellen im experimentellen Teil zu entnehmen; die graphische Darstellung des Kurvenverlaufs wurde im $1/\chi$-T-Diagramm vorgenommen (Abb. 27-29).

Unter den Verbindungen der Tabelle 22 nimmt Rh_2WO_6 eine Sonderstellung ein. Die Suszeptibilität ist nur ganz schwach temperaturabhängig und liegt in der Größe des Van Vleck'schen temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP). Rh^{3+} hat die Elektronenkonfiguration $4d^6$. Der niedrige Paramagnetismus zeigt, daß die drei im Oktaederfeld energetisch günstigeren t_{2g}-Orbitale jeweils doppelt besetzt sind. Diese low-spin-Form ist für Rh^{3+} auch zu erwarten, da die Kristallfeldaufspaltung bei den Elementen der 2. Uebergangsreihe bedeutend größer ist als bei der 1. Reihe.

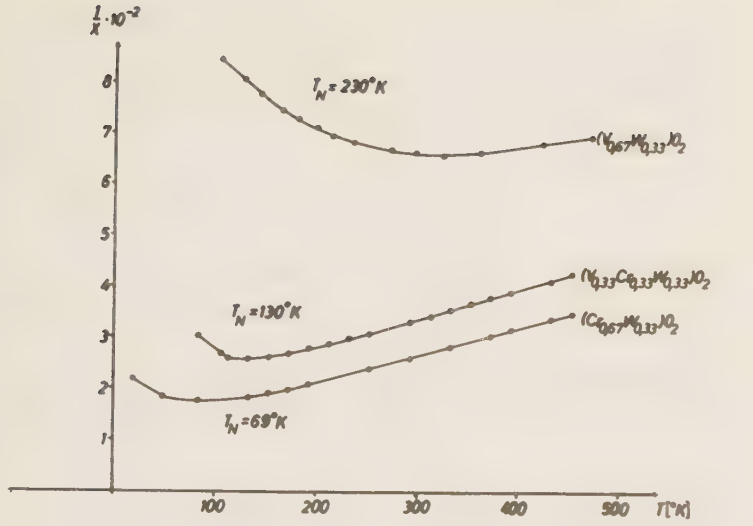

Abbildung 27 : Magnetismus einiger Trirutile. Für Cr_2WO_6 wurden unterhalb der Temperatur der flüssigen Luft die Meßpunkte von Bertaut übernommen[25)]

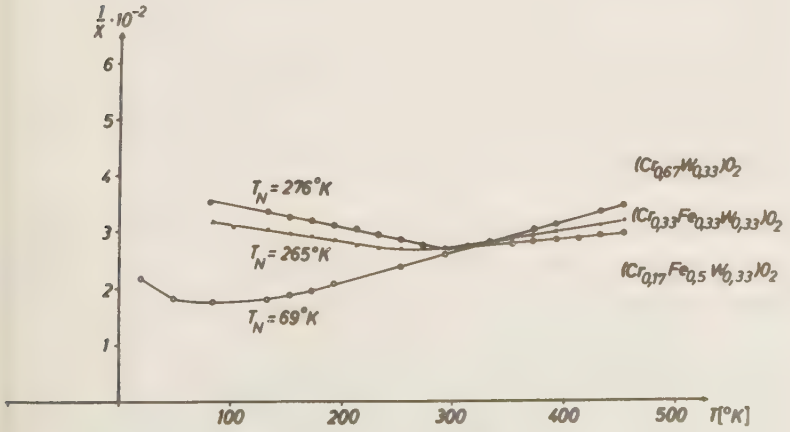

Abbildung 28 : Magnetismus einiger Trirutile

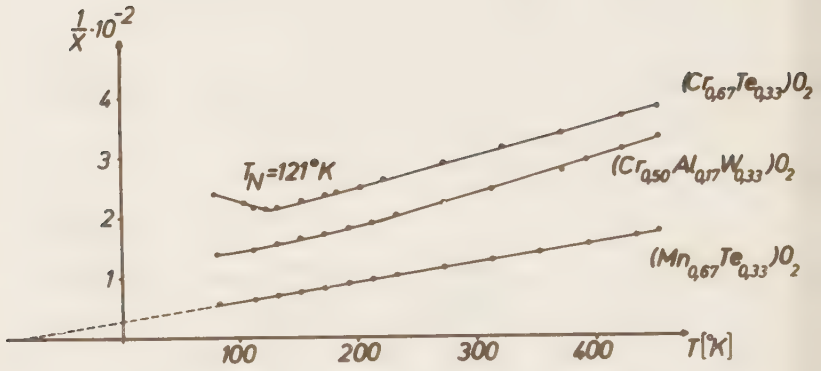

Abbildung 29 : Magnetismus einiger Trirutile

An dem Ergebnis der magnetischen Messungen an den anderen in Tabelle 22 aufgeführten Verbindungen ist interessant, daß nicht nur die beiden Trirutile V_2WO_6 und Cr_2WO_6 antiferromagnetisch sind (s. Kapitel VI), sondern auch alle anderen Trirutile mit W(VI) und Te(VI). Ein Maß für die Stärke der antiferromagnetischen Kopplungen ist die Néeltemperatur. Diese steigt vom Cr(III) zum V(III) und Fe(III) wie die folgenden Reihen zeigen: Cr_2WO_6 (T_N = 69°) - $CrVWO_6$ (T_N = 130°) - V_2WO_6 (T_N = 230°) und $CrFeWO_6$ (T_N = 264°) - $Cr_{0,5}Fe_{1,5}WO_6$ (T_N = 300°).

Es wurde schon im Kapitel VI bei der Besprechung des Trirutils V_2WO_6 erwähnt, daß der Antiferromagnetismus der Trirutile durch Superaustausch über den Sauerstoff verursacht wird. Die Aenderung der Néelpunkte in den beiden oben angeführten Reihen läßt sich daher folgendermaßen erklären: Bekanntlich geht der Superaustausch stets über e_g-Orbitale der Kationen vor sich, weil nur diese sich in Richtung auf den Sauerstoff erstrecken. Sie können halb besetzt oder leer sein, wobei halb besetzte Orbitale zu einer stär-

keren Kopplung führen als unbesetzte. Beim dreiwertigen Vanadin $-3d^2-$ und Chrom $-3d^3-$ sind die e_g-Orbitale unbesetzt. Dagegen sind beim Fe^{3+} $-3d^5-$ auch die beiden e_g-Orbitale je einfach besetzt. Daher führt der Ersatz von Cr^{3+} durch Fe^{3+} zu einer Verstärkung des Superaustausches und die Néeltemperatur liegt umso höher, je mehr Eisen die Verbindung enthält.

Für die Verbindung $CrFeWO_6$ sollte man eigentlich nach der Theorie des Superaustausches Ferromagnetismus erwarten, weil hier unbesetzte (Cr^{3+}) mit halbbesetzten (Fe^{3+}) Orbitalen koppeln. Ein solcher müßte dann auftreten, wenn die am Superaustausch beteiligten Kationen die regelmäßige Reihenfolge -Cr-Fe-Cr-Fe-Cr- hätten. Der experimentelle Befund, daß nur Antiferromagnetismus auftritt, kann vielleicht damit erklärt werden, daß die Cr(III)- und Fe(III)-Kationen statistisch auf die vierzähligen Punktlagen verteilt sind.

Zwischen Cr^{3+} und V^{3+} ist allerdings kein Unterschied im Mechanismus des Superaustausches vorhanden, beide koppeln über leere e_g-Orbitale. Hier ist wohl der größere Ionenradius des V^{3+} maßgebend. Die weiterreichenden d-Orbitale des Vanadins führen zu einer besseren Ueberlappung mit den p-Orbitalen des Sauerstoffs und damit zu einem stärkeren Superaustausch. Daraus ergibt sich der Anstieg der Néeltemperatur vom Cr_2WO_6 zum V_2WO_6.

Beim $Cr_{1,5}Al_{0,5}WO_6$ ist der Néelpunkt unterhalb der Temperatur der flüssigen Luft und läßt sich daher nicht mehr ermitteln. Er dürfte aber noch tiefer liegen als beim Cr_2WO_6. Insgesamt ist die Erniedrigung des Paramagnetimus bei der Al enthaltenden Verbindung merklich geringer als beim Cr_2WO_6, was auf schwächere antiferromagnetische Wechselwirkungen schließen läßt. Dies ist auch zu erwarten, da die Al^{3+}-Ionen mit Edelgaskonfiguration den Superaustausch zwischen den Cr^{3+}-Ionen unterbrechen.

Der Trirutil Mn_2TeO_6 sollte wie oben dargelegt stärkeren Antiferromagnetismus zeigen (Mn^{3+} = $3d^4$) als die Chromverbindung Cr_2TeO_6. In Wirklichkeit weist diese Verbindung von allen untersuchten Trirutilen die geringste Erniedrigung des Paramagnetismus gegenüber dem theoretischen Wert auf. Die Suszeptibilität befolgt bis hinab zur Temperatur der flüssigen Luft das Curie-Weiss'sche Gesetz mit einem allerdings noch hohen Θ -Wert von -90°. Dieser schwache Antiferromagnetismus hängt vielleicht mit der Jahn-Teller-Verzerrung und mit den damit verbundenen Aenderungen der Mn-O-Mn-Winkel zusammen, doch fehlen für eine genauere Aussage magnetische Messungen an weiteren Trirutilen mit Te(VI), die einen Vergleich hinsichtlich der Stärke des Antiferromagnetismus bei W(VI)- und Te(VI)-Trirutilen erlauben würden.

6. Zur Trirutilstruktur

Zu Beginn dieses Kapitels wurde schon darauf hingewiesen, daß Trirutile nur dann auftreten, wenn die Ladungen der Kationen A und B sich um mindestens 3 Einheiten unterscheiden. Die vergeblichen Versuche zur Darstellung von 4,4- oder 2,4,6-Trirutilen einerseits und der hier erbrachte Nachweis der Existenz von 1,5-rutilen wie $LiNbWO_6$, $LiTaWO_6$ und $LiTaMoO_6$ bestätigen dies überzeugend. Erwähnt sei, daß es auch nicht gelungen ist, in den Trirutilverbindungen $Me^{2+}Sb_2O_6$ und $Me^{2+}Ta_2O_6$ das 2-wertige Metall hälftig durch ein 1- und ein 3-wertiges Metall zu ersetzen z.B. $(Li_{0,5}Cr_{0,5})Sb_2O_6$ oder $(Li_{0,5}Cr_{0,5})Ta_2O_6$, vielmehr entstanden $LiSbO_3$ bzw. $LiTaO_3$ und die Rutilverbindungen $CrSbO_4$ bzw. $CrTaO_4$. Auch hier ist also der Ladungsunterschied von jeweils 2 für die Ausbildung der Trirutilstruktur nicht ausreichend. Daß eine Ladungsdifferenz von 2 Einheiten für eine geordnete Kationenfolge nicht ausreicht, beweisen ferner die ungeordneten Rutilphasen $A^{3+}B^{5+}O_4$. Einen "Dirutil" gibt es nicht.

Bei allen Trirutilen ist bisher angenommen worden, daß der z-Parameter der Kationen in der 4-zähligen Lage (s.S.1o4) genau o,3333 ist, so daß die Kationen -A-B-B- mit genau gleichen Abständen -nämlich c/3- aufeinanderfolgen. Man sollte jedoch erwarten, daß z.B. im Trirutil Cr_2WO_6 die Abstoßung zwischen Cr^{3+} und W^{6+} größer ist als zwischen Cr^{3+}- Cr^{3+} und daß dementsprechend die Abstände Cr-W und Cr-Cr nicht gleich sind. Entsprechend sollte in der Verbindung $MgTa_2O_6$ der Ta-Ta-Abstand größer als der Ta-Mg-Abstand sein. Dies würde bedeuten, daß der Parameter z nicht o,3333 ist.

Eine exakte Ueberprüfung ist nur durch Intensitätsberechnungen an Hand von Einkristallaufnahmen möglich. Leider ist es bis jetzt trotz vieler Versuche nicht gelungen, von einer Trirutilverbindung Einkristalle zu züchten. Deshalb mußte die Berechnung auf die Intensitäten von Zählrohraufnahmen beschränkt werden. Die Berechnungen werden im experimentellen Teil näher beschrieben. Sie wurden an den beiden Verbindungen Cr_2WO_6 und V_2WO_6 durchgeführt und brachten folgendes Ergebnis:

In der Verbindung Cr_2WO_6 ergab sich der beste R-Faktor (R=9,4%) für z=o,3373 und in der Verbindung V_2WO_6 war $R_{Min.}$=7,8% für z=o,3393. Daraus folgt für den Cr-Cr-Abstand ein Wert von 2,88 Å statt 2,95 Å für z=o,3333 und für den V-V-Abstand 2,86 Å statt 2,97 Å . Dementsprechend sind die Cr-W- bzw. V-W-Abstände mit 2,98 bzw. 3,o2 Å größer als c/3.

Eine entsprechende Berechnung wurde im hiesigen Institut von Viebahn an der Verbindung $MgTa_2O_6$ durchgeführt. Sie führte zu einem z-Parameter von o,3312 und damit zu einem Mg-Ta-Abstand von 3,o4 Å und einem Ta-Ta-Abstand von 3,1o Å [33].

Die Abstandsunterschiede sind zwar in den drei unterschiedlichen Verbindungen nur gering und dem Ergebnis der Berechnungen soll auch kein zu großes Gewicht beigemessen werden, da die Auswertung von

Zählrohraufnahmen weniger genau ist, aber die Abstandsveränderungen liegen in der erwarteten Richtung, nämlich Vergrößerung der Abstände zwischen den hochgeladenen Kationen (Ta-Ta) und Verkleinerung zwischen den niedrig geladenen Kationen (Cr-Cr, V-V).

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Präparativer Teil

Als Ausgangssubstanzen dienten vorwiegend p.A. Präparate der Firmen Merck und Riedel de Haen.
Im folgenden wird die Darstellung der Oxide beschrieben, die nicht oder nicht in genügender Reinheit im Handel sind.

1. Darstellung von MoO_2 und WO_2

Die Darstellung der beiden Oxide erfolgt auf die gleiche Weise und sei daher nur am Beispiel des MoO_2 beschrieben. MoO_3 wurde mit gereinigtem Wasserstoff zunächst einige Stunden bei 600°C zu niederen, nicht flüchtigen Oxiden, dann bei 1200° über Nacht zu metallischem Mo reduziert. Die Umsetzung von Mo mit MoO_3 gemäß der Reaktionsgleichung

$$Mo + 2MoO_3 = 3MoO_2$$

erfolgte in evakuierten Quarzampullen bei 1000°C. Wegen des hohen Dampfdrucks von MoO_3 darf die Temperatur nur langsam gesteigert werden, da sonst die Ampullen gesprengt werden. Diese Maßnahme mußte auch bei allen ternären Oxiden beachtet werden, die als eine der Ausgangskomponenten MoO_3 enthielten. Bei der Darstellung von WO_2 mußte die Temperatur auf 1150° gesteigert werden, weil bei niederen Temperaturen stets beträchtliche Mengen an $WO_{2,72}$ in Form von rot-violetten Nadeln anfielen.
Die MoO_2-Präparate sind kristallin und kupferfarben, während WO_2 eine braune Farbe besitzt.
Die Bestimmung des Oxydationsgrades erfolgte durch Verglühen zum Trioxid in Sauerstoffatmosphäre . Wich die Zusammensetzung vom theoretischen Wert ab, so wurde der berechnete Anteil an Metall oder Trioxid zugemischt und die Temperaturbehandlung wiederholt.

2. Darstellung von VO_2

Zunächst wurde durch 12-stündiges Erhitzen von NH_4VO_3 auf 500-550°C orangefarbenes V_2O_5 dargestellt. Dieses wurde im Wasserstoffstrom bei 900-1000° zum schwarzen Trioxid V_2O_3 reduziert. Aequimolare Mengen von V_2O_3 und V_2O_5 wurden in evakuierten Quarzampullen bei 850° geglüht, wobei sich blauschwarzes VO_2 bildete.

Zur Bestimmung des Oxydationsgrades von VO_2 wurde dieses in schwefelsaurer 0,1n $Ce(SO_4)_2$-Lösung oxydierend gelöst und zur fünfwertigen Stufe titriert. Die Endpunktsanzeige erfolgte potentiometrisch. Auch hier wurde die berechnete Menge an V_2O_3 bzw. V_2O_5 zugemischt und nochmals geglüht, wenn der Oxydationsgrad vom theoretischen Wert abwich.

3. Darstellung von Mn_2O_3

Mn_2O_3 ist an der Luft bis 900°C beständig und wird aus MnO_2 durch Erhitzen auf 500-900°C dargestellt. Die genauen Bedingungen waren folgende: 1h bei 600° im Sauerstoffstrom, 5' bei 850° an der Luft, 1h bei 650° im Sauerstoffstrom. Mn_2O_3 fiel als schwarzes Pulver an.

4. Darstellung von Fe_2O_3

Aus einer Lösung von $FeCl_3$ in Wasser wurde mit Ammoniak das Oxidhydrat gefällt. Dieses wurde getrocknet und bei 850°C an der Luft zum Trioxid verglüht.

5. Darstellung von NiO und CoO

Lösungen von $NiCl_2$ bzw. $CoCl_2$ wurden mit Na_2CO_3 versetzt. Der Niederschlag wurde gut gewaschen und in ein Volumen von 3-4 l H_2O suspendiert. Durch längeres Einleiten von CO_2 löste

sich der Niederschlag zum Hydrogencarbonat. Es wurde vom Ungelösten abfiltriert und die Lösung gekocht, worauf die wasserfreien Carbonate ausfielen. Sie wurden getrocknet und einige Stunden im Argonstrom auf 6oo^{o} erhitzt. Dabei bildete sich grünes NiO bzw. braunes CoO.

6. Die allgemeinen Prinzipien der MK-Darstellung wurden bereits im allgemeinen Teil erläutert. Es wäre noch zu erwähnen, daß bei Präparaten, die Li_2O enthalten, nicht dieses selbst, sondern die entsprechenden Mengen Li_2CO_3 bzw. LiF eingesetzt wurden.

II. Magnetische Messungen

Die Messungen wurden nach der Zylindermethode von Gouy durchgeführt. Die pulverförmigen Präparate wurden unter Ölpumpenvakuum in Glasröhrchen von 2,5-3,o mm Durchmesser und mindestens 18 cm Länge eingefüllt und abgeschmolzen. Durch minutenlanges "Hüpfenlassen" der gefüllten Röhrchen wurde versucht, eine möglichst gleichmäßige Packungsdichte zu erzeugen. Die Füllhöhe betrug mindestens 14 cm.
Zur Korrektur der erhaltenen Werte wurde der Magnetismus der leeren evakuierten Röhrchen im gesamten Temperaturbereich der Messungen bestimmt. Der Meßbereich erstreckte sich im Allgemeinen von -19o^{o}C bis +18o^{o}C. In diesem Bereich wurden Temperatur und scheinbare Gewichtsänderungen kontinuierlich von einem Schreiber registriert[34]. Die Auswertung der registrierten Daten wurde in Intervallen von 2o^{o} vorgenommen, so daß innerhalb des Meßbereichs ca. 2o Meßpunkte erhalten wurden.
Zur Feststellung und Ausschaltung eventueller Feldstärkeabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität wurden die Messungen bei 3 verschiedenen Feldstärken durchgeführt, wobei sich in keinem Fall eine solche Abhängigkeit zeigte.

Die Auswertung der Meßdaten erfolgte nach folgender Gleichung:

$$\chi_g = \frac{2h}{m} \cdot \frac{1}{H^{2'}_{max.}} \cdot \Delta W \quad [\text{El. stat. Einheiten}]$$

X_g = Grammsuszeptibilität

h = Füllhöhe in cm

m = Substanzmenge in g

$H^{2'}_{max.} = H^2_{max}/g$ (g=Erdbeschleunigung, H=Feldstärke in Gauß)

ΔW = scheinbare Gewichtsänderung in mg

Die Grammsuszeptibilitäten wurden meist auf 1Mol Mischkristall bezogen, manchmal auch auf 1 Gramm-Ion des magnetisch wirksamen Kations, wenn nur dieses allein zum Magnetismus beitrug.

Schließlich wurden die Meßwerte mit diamagnetischen Korrekturen versehen, die Selwood's "Magnetochemistry"[7] entnommen wurden. Um den nachfolgenden Tabellenteil nicht zu umfangreich werden zu lassen, wurden nur die Grammsuszeptibilitäten aufgenommen.

1. Meßwerte im System $(Mo_xW_{1-x})O_2$

Grammsuszeptibilitäten $\chi_g \cdot 10^6$ für die Zusammensetzung

T[°K]	x = 1,0	x = 0,8	x = 0,6	x = 0,4	x = 0,2	x = 0,0
133	0,284	0,251		0,148	0,110	
153	0,285	0,257	0,206	0,144	0,127	0,063
173	0,285	0,257	0,208	0,144	0,122	0,064
193	0,286	0,257	0,198	0,144	0,119	0,065
213	0,286	0,258	0,198	0,144	0,118	0,065
233	0,286	0,258	0,196	0,144	0,118	0,066
253	0,288	0,258	0,197	0,144	0,115	0,063
273	0,291	0,260	0,202	0,146	0,117	0,064
293	0,292	0,263	0,202	0,147	0,116	0,066
313	0,293	0,263	0,203	0,147	0,116	0,066
333	0,293	0,264	0,204	0,149	0,116	0,066
353		0,267	0,204	0,150	0,115	0,066
373		0,274	0,203	0,151	0,115	
393	0,297	0,274	0,207	0,151	0,115	0,068
413		0,275	0,207	0,151	0,116	0,068
433	0,303	0,275	0,208	0,151	0,116	0,069
453	0,309	0,275	0,208	0,151	0,116	0,069

2. Meßwerte im System $(Ti_xW_{1-x})O_2$

Grammsuszeptibilitäten $\chi_g \cdot 10^6$ für die Zusammensetzung

T[°K]	x = 1,0	x = 0,9	x = 0,67	x = 0,5
133	0,036	0,091	0,157	0,138
153	0,038	0,097	0,160	0,142
173	0,038	0,103	0,162	0,147
193	0,026	0,111	0,167	0,149
213	0,031	0,119	0,168	0,150
233	0,031	0,129	0,172	0,153
253	0,025	0,134	0,177	0,154
273	0,023	0,139	0,180	0,157
293	0,023	0,146	0,189	0,161
313	0,023	0,155	0,196	0,167
333	0,023	0,168	0,204	0,171
353	0,011	0,183	0,211	0,178
373	0,021	0,199	0,222	0,183
393	0,021	0,209	0,231	0,189
413	0,023	0,222	0,238	0,195
433	0,023	0,233	0,250	0,200
453			0,262	

3. Meßwerte im System $(V_xMo_{1-x})O_2$

(In diesem System wurden die Meßkurven nicht von 2o zu 2o°, sondern bei willkürlich gewählten Temperaturen ausgewertet.)

Grammsuszeptibilitäten $\chi_g \cdot 10^6$ für die Zusammensetzung

T[°K]	x = o,1	T[°K]	x = o,2	T[°K]	x = o,3	T[°K]	x = o,4	T[°K]	x = o,5
126	o,567	12o	o,894	88	2,24	1o6	3,24	88	3,81
148	o,589	163	o,974	1o7	2,21	126	3,13	116	3,61
158	o,594	193	1,o29	125	2,22	142	3,o6	14o	3,54
178	o,6o3	213	1,o52	153	2,2o	161	3,o3	163	3,52
197	o,6o7	232	1,o7o	173	2,2o	187	3,o1	192	3,52
218	o,617	256	1,o98	19o	2,22	211	3,oo	211	3,51
237	o,628	291	1,13o	21o	2,23	235	3,oo	231	3,51
268	o,64o	323	1,148	251	2,24	273	3,oo	253	3,53
296	o,638	374	1,175	296	2,25	296	2,98	275	3,52
323	o,657	423	1,186	323	2,23	323	2,99	296	3,53
374	o,675	471	1,194	373	2,25	373	3,oo	323	3,53
423	o,684			423	2,25	423	2,97	373	3,5o
473	o,695			473	2,24	473	2,94	423	3,47
								473	3,42

T[°K]	x = o,6	T[°K]	x = o,67	T[°K]	x = o,7	T[°K]	x = o,8	T[°K]	x = o,9
1o9	5,o6	94	5,26	117	5,47	1o4	4,o3	11o	1,33
132	5,oo	15o	5,37	153	5,68	144	4,79	151	1,67
171	5,o4	168	5,46	173	5,79	178	5,31	174	1,81
196	5,o9	193	5,54	2o1	5,91	2o3	5,61	2o2	2,11
22o	5,11	2o9	5,57	216	5,95	221	5,76	224	4,28
237	5,13	239	5,63	232	5,99	254	5,98	247	7,16
251	5,14	264	5,64	253	6,o1	273	6,12	264	7,7o
263	5,16	295	5,64	267	6,o3	296	6,36	295	7,92
29o	5,16	323	5,63	296	6,o1	323	6,51	311	7,89
327	5,12	373	5,56	326	5,98	364	6,88	376	7,68
371	5,o5	423	5,44	373	5,9o	419	6,66	427	7,44
424	4,97	473	5,3o	426	5,77	475	6,42	482	7,2
462	4,89			474	5,62				

4. Meßwerte im System $(V_xW_{1-x})O_2$

Grammsuszeptibilitäten $\chi_g \cdot 10^6$ für die Zusammensetzung

T[°K]	x = 0,1	x = 0,2	x = 0,33	x = 0,5	x = 0,6	x = 0,65	x = 0,67
83	0,279	2,10	7,21	14,09	22,25	14,20	4,88
113	0,287	1,75	5,63	11,64	18,26	13,48	5,51
133	0,293	1,57	5,08	10,30	16,61	12,96	5,90
153	0,289	1,45	4,59	9,30	15,26	12,39	6,24
173	0,276	1,35	4,21	8,56	14,14	11,95	6,55
193	0,276	1,28	3,91	8,00	13,18	11,39	6,83
213	0,276	1,24	3,68	7,49	12,42	11,00	7,07
233	0,275	1,19	3,52	7,10	11,75	10,70	7,27
253	0,275	1,18	3,38	6,74	11,17	10,43	7,43
273	0,277	1,17	3,22	6,46	10,66	10,22	7,55
293	0,282	1,13	3,10	6,21	10,17	9,92	7,62
313	0,287	1,11	3,00	5,99	9,80	9,62	7,66
333	0,293	1,09	2,92	5,80	9,43	9,49	7,70
353	0,298	1,08	2,83	5,63	9,08	9,32	7,66
373	0,293	1,08	2,76	5,45	8,73	9,02	7,65
393	0,295	1,06	2,70	5,30		8,89	7,60
413	0,299	1,04	2,63	5,14		8,68	7,55
433	0,303	1,03	2,58	4,99		8,51	7,50
453	0,301	1,02	2,50	4,88		8,26	7,45

T[°K]	x = 0,7	x = 0,75	x = 0,8	x = 0,85	x = 0,9	x = 0,95
83	28,55	31,42	31,40	29,33	12,81	10,74
113	24,96	26,29	25,49	23,67	12,50	8,91
133	22,97	23,98	23,52	22,12	12,41	7,83
153	21,26	21,14	23,31	20,23	12,35	7,30
173	19,83	20,80	23,86	19,02	12,28	7,03
193	18,74	19,50	24,57	18,18	12,17	6,94
213	17,89	19,04	23,30	16,81	12,02	9,64
233	17,12	18,56	21,75	15,95	11,84	9,77
253	16,36	18,19	20,17	15,23	11,67	9,79
273	15,65	17,64	18,86	14,57	11,46	9,77
293	15,02	17,14	17,67	13,93	11,28	9,74
313	14,42	16,51	16,62	13,41	11,08	9,67
333	13,86	15,93	15,65	12,86	10,87	9,55
353	13,32	15,40	14,77	12,37	10,66	9,42
373	12,85	14,56	14,15	11,82	10,46	9,26
393	12,41	13,98	13,46	11,50	10,24	9,12
413	12,02	13,20	12,81	11,15	10,02	8,98
433	11,61	12,70	12,20	10,70	9,82	8,86
453	11,26	12,12	11,65	10,35	9,61	8,81

III. Leitfähigkeitsmessungen

Bei Leitfähigkeitsmessungen an Pulvern besteht das Problem, die unkontrollierbaren Uebergangswiderstände auszuschalten. Dies versucht man dadurch zu erreichen, daß man das Pulver einem hohen Druck aussetzt. Jedoch ist auch ein Pulver unter Druck nur näherungsweise einem kompakten Festkörper gleichzusetzen, so daß die gemessenen Absolutwerte der Leitfähigkeit von den tatsächlichen Werten erheblich abweichen können. Die Methode ist durchaus brauchbar, wenn man die Leitfähigkeit der einzelnen MK innerhalb eines Systems miteinander vergleichen will, weil es dabei nicht so sehr auf die Absolutwerte ankommt und man unter konstanten Bedingungen arbeiten kann.

Als Messapparaturen dienten die Hebelarmpresse nach Rüdorff und Valet[35] und die Spindelpresse nach Rodi[36]. Die beiden Anordnungen unterscheiden sich durch die Art, in der der Druck auf die Meßsubstanz erzeugt wird.

Bei der Hebelarmmethode befindet sich das Pulver zwischen zwei Stahlstempeln in einem Porzellanzylinder. Einer der beiden Stempeln ist in Verbindung mit einem Hebelarm, auf den ein konstantes Gewicht bei steigender Hebellänge aufgelegt wird. Die Länge des Hebelarms und die Größe des Auflagegewichts sind so angelegt, daß auf die Probe 9 verschiedene Drucke von 2oo bis 1ooo kp/cm^2 ausgeübt werden können. Zur graphischen Extrapolation auf unendlichen Druck wird der Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit gegen den reziproken Druck aufgetragen, wie es in Abb. 3o am Beispiel des Mischkristalls $(V_{0,6}Mo_{0,4})O_2$ geschehen ist.

Bei der Spindelpresse ist der angelegte Druck nicht meßbar. Sie wurde daher vor allem zur Messung der Temperaturabhängigkeit des Widerstands herangezogen. Die Substanz befindet sich wieder in einem Porzellanzylinder zwischen zwei Stempeln. Diese werden über ein Gewinde im umgebenden Stahlgehäuse so fest wie möglich gegeneinander geschraubt. Der eine Stempel ist innen hohl und erlaubt die Zuführung eines Thermoelements, mit dem die Temperatur unmittel-

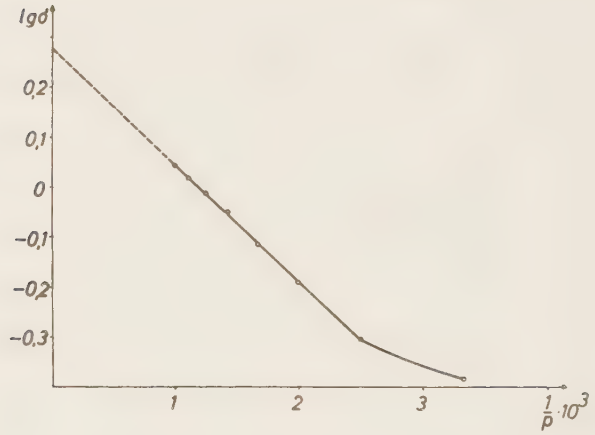

Abbildung 3o : Extrapolation auf unendlichen Druck

bar an der Stelle, an der sich die Substanz befindet, gemessen werden kann. Die Meßzelle befindet sich in einem verschlossenen Glaszylinder, der mit trockenem Stickstoff gespült wird. Elektrisch Zuleitungen und das Eisen-Konstantan-Thermoelement führen durch einen durchbohrten Gummistopfen. Die ganze Anordnung wird in ein Dewar-Gefäß gesenkt, das mit flüssiger Luft gefüllt ist. In dem Maß, wie die flüssige Luft verdampft, steigt die Temperatur in der Meßzelle an. Für Messungen oberhalb 2o°C wird die Anordnung in ein geheiztes Paraffinbad getaucht.

Der Widerstand der Substanzen wurde in einer Wheatstone'schen Brücke gemessen. (Leitfähigkeitsmessgerät LBR der Firma Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim.) Die Frequenz des Meßstromes betrug 5o oder 3ooo Hz. Die Auswertung der Messung erfolgte nach der Gleichung

$$\sigma = \frac{1}{\varrho} = \frac{h}{R\ q}$$

σ = spezifische Leitfähigkeit in $\Omega^{-1}cm^{-1}$

ϱ = spezifischer Widerstand in Ω cm

h = Substanzhöhe in cm

R = Widerstand in Ω

q = Querschnitt in cm^2

Der Querschnitt betrug bei der Hebelarmpresse o,132 cm^2, bei der Spindelpresse o,3o2 cm^2. Die Substanzhöhe bewegte sich zwischen o,2 und 1,o cm.

In den folgenden Tabellen bezeichnen die Spalten a und b zwei verschiedene Messungen am gleichen Präparat. Bei den im allg. Teil angeführten Daten handelt es sich um die aus a und b gebildeten Mittelwerte. Beim System VO_2-WO_2 wurden auch die Messungen in der Spindelpresse für die Mittelwertbildung berücksichtigt.

1. Meßergebnisse im System $(V_xMo_{1-x})O_2$

	$(V_{0,1}Mo_{0,9})O_2$				$(V_{0,2}Mo_{0,8})O_2$			
	a		b		a		b	
$p[kp/cm^2]$	σ	log σ	σ	log σ	σ	log σ	σ	log σ
200	17,9	1,253	14,3	1,156	12,4	1,095	10,8	1,034
300	21,6	1,335	18,2	1,260	15,5	1,192	12,6	1,101
400	24,7	1,392	19,9	1,299	17,7	1,248	15,2	1,181
500	25,6	1,407	22,3	1,348	19,7	1,296	17,5	1,243
600	27,3	1,437	23,0	1,362	21,2	1,325	19,4	1,288
700	27,8	1,444	25,7	1,410	23,3	1,368	22,7	1,355
800	28,2	1,451	27,3	1,437	25,3	1,403	23,7	1,374
900	28,7	1,458	28,9	1,461	27,2	1,434		
1000	28,9	1,461	30,2	1,480	29,1	1,464		
∞	33,2	1,52	44,2	1,64	50,2	1,70	49,0	1,69

Spindelpresse: σ = 16,3

	$(V_{0,3}Mo_{0,7})O_2$				$(V_{0,4}Mo_{0,6})O_2$			
	a		b		a		b	
$p[kp/cm^2]$	σ	log σ	σ	log σ	σ	log σ	σ	log σ
200	10,2	1,007	12,9	1,110	5,0	0,699	7,3	0,862
300	13,9	1,144	14,8	1,171	7,3	0,861	9,0	0,952
400	18,3	1,263	17,7	1,248	8,2	0,913	10,5	1,020
500	20,3	1,307	20,6	1,314	9,8	0,993	12,6	1,099
600	22,2	1,347	22,9	1,358	11,1	1,047	14,0	1,146
700	26,3	1,420	25,0	1,398	12,4	1,095	15,4	1,187
800	27,3	1,436	27,3	1,437	13,4	1,127	17,0	1,229
900	29,7	1,472	29,4	1,469	14,8	1,170	18,1	1,259
1000	30,6	1,485	30,4	1,483	16,9	1,228	20,0	1,300
∞	47,8	1,68	47,8	1,68	29,0	1,46	33,9	1,53

	$(V_{o,5}Mo_{o,5})O_2$				$(V_{o,6}Mo_{o,4})O_2$			
	a		b		a		b	
p	σ	log σ	σ	log σ	σ	log σ	σ	log σ
200	3,3	o,522	o,96	-o,o16			o,21	-o,668
300	4,6	o,661	o,95	-o,o23	o,41	-o,385	o,3o	-o,526
400	5,7	o,753	1,23	+o,o9o	o,49	-o,3o6	o,42	-o,371
500	6,4	o,8o7	1,75	+o,243	o,64	-o,194	o,52	-o,283
600	6,9	o,838	2,16	o,336	o,76	-o,117	o,6o	-o,22o
700	7,2	o,856	2,56	o,4o9	o,89	-o,o51	o,73	-o,14o
800	7,4	o,872	3,o8	o,488	o,96	-o,o16	o,75	-o,125
900	7,7	o,886	3,41	o,533	1,o4	+o,o16		
1000	7,8	o,893	3,98	o,599	1,1o	+o,o4o	o,85	-o,o68
∞	9,5	o,98	1o,5	1,o2	1,9	+o,275	1,4	+o,13

Spindelpresse: σ = 9,1

	$(V_{o,67}Mo_{o,33})O_2$				$(V_{o,7}Mo_{o,3})O_2$			
	a		b		a		b	
p	σ	log σ	σ	log σ	σ	log σ	σ	log σ
200	$5,35.1o^{-2}$	-1,272	$7,9.1o^{-2}$	-1,1o3	o,27	-o,573	o,19	-o,722
300	$6,88.1o^{-2}$	-1,163	o,12	-o,9o5	o,34	-o,472	o,32	-o,497
400	o,11	-o,94o	o,19	-o,712	o,46	-o,341	o,48	-o,314
500	o,17	-o,758	o,25	-o,596	o,53	-o,279	o,59	-o,229
600	o,28	-o,553	o,35	-o,451	o,62	-o,21o	o,72	-o,144
700	o,3o	-o,519	o,46	-o,334	o,66	-o,179	o,88	-o,o52
800	o,37	-o,433	o,58	-o,237	o,73	-o,137	o,94	-o,o25
900	o,46	-o,337	o,72	-o,144	o,76	-o,117	1,o2	+o,o11
1000	o,55	-o,26o	o,82	-o,o86	o,82	-o,o83	1,12	+o,o49
∞	2,6	+o,41	3,o	+o,48	1,2	+o,o9	2,1	+o,32

	$(V_{o,8}Mo_{o,2})O_2$		$(V_{o,9}Mo_{o,1})O_2$		$(V_{o,95}Mo_{o,o5})O_2$	
p	σ	log σ	σ	log σ	σ	log σ
200	o,41	-o,386	o,22	-o,664	o,17	-o,772
300	o,48	-o,315	o,32	-o,49o	o,24	-o,627
400	o,66	-o,233	o,46	-o,333	o,32	-o,49o
500	o,78	-o,1o9	o,6o	-o,22o	o,39	-o,411
600	o,91	-o,o49	o,74	-o,131	o,49	-o,3o8
700	1,o3	+o,o12	o,88	-o,o53	o,59	-o,226
800	1,1o	+o,o41	1,o1	+o,oo4	o,73	-o,137
900	1,19	+o,o73	1,1o	+o,o41		
1000	1,23	+o,o9o	1,21	+o,o82	o,94	-o,o25
∞	2,1	+o,32	2,3	+o,36	2,5	+o,41

2. Meßergebnisse im System $(V_xW_{1-x})O_2$

	$(V_{o,2}W_{o,8})O_2$				$(V_{o,33}W_{o,67})O_2$			
	a		b		a		b	
p	σ	log σ	σ	log σ	σ	log σ	σ	log σ
2oo	2,5o	o,398	1,94	o,288	$6,68.1o^{-4}$	-3,175	$1,34.1o^{-3}$	-2,874
3oo	2,67	o,426	2,88	o,459	$7,1o.1o^{-3}$	-2,149	$4,52.1o^{-3}$	-2,345
4oo	2,73	o,436	3,61	o,557	$1,92.1o^{-2}$	-1,717	$1,38.1o^{-2}$	-1,861
5oo	3,17	o,5oo	4,46	o,649	$3,6o.1o^{-2}$	-1,444	$2,83.1o^{-2}$	-1,549
6oo	3,2o	o,5o5	5,34	o,728	$6,o8.1o^{-2}$	-1,216	$4,59.1o^{-2}$	-1,338
7oo	3,5o	o,543	5,97	o,776	$8,24.1o^{-2}$	-1,o84	$7,o7.1o^{-2}$	-1,151
8oo	(3,21	o,5o6)	6,38	o,8o4	$1,o9.1o^{-1}$	-o,964	$9,58.1o^{-2}$	-1,o19
9oo	(2,81	o,448)	6,72	o,827	$1,32.1o^{-1}$	-o,881	$1,22.1o^{-1}$	-o,913
1ooo	4,o8	o,6o6	6,72	o,827	$1,57.1o^{-1}$	-o,8o4	$1,46.1o^{-1}$	-o,834
∞	5,8	o,76	1o,2	1,o1	$6,8.1o^{-1}$	-o,17	$8,1.1o^{-1}$	-o,o9

Spindelpresse: σ = 8,8

Spindelpresse: $\sigma = 9,1o^{-2}$

	$(V_{o,5}W_{o,5})O_2$				$(V_{o,6}W_{o,4})O_2$			
	a		b		a		b	
p	σ	log σ	σ	log σ	σ	log σ	σ	log σ
2oo	$3,94.1o^{-2}$	-1,4o5	$2,29.1o^{-2}$	-1,641	$1,13.1o^{-3}$	-2,946	$4,34.1o^{-4}$	-3,362
3oo	$5,46.1o^{-2}$	-1,263	$3,45.1o^{-2}$	-1,462	$1,8o.1o^{-3}$	-2,746	$1,12.1o^{-3}$	-2,95o
4oo	$7,28.1o^{-2}$	-1,138	$4,86.1o^{-2}$	-1,314	$3,79.1o^{-3}$	-2,422	$2,o2.1o^{-3}$	-2,694
5oo	$8,65.1o^{-1}$	-1,o63	$6,o4.1o^{-2}$	-1,219	$7,97.1o^{-3}$	-2,o99	$3,42.1o^{-3}$	-2,466
6oo	$1,o4.1o^{-1}$	-o,995	$7,4o.1o^{-2}$	-1,131	$8,95.1o^{-2}$	-2,o48	$4,69.1o^{-3}$	-2,329
7oo	$1,14.1o^{-1}$	-o,942	$8,69.1o^{-2}$	-1,o61	$1,o9.1o^{-2}$	-1,961	$6,64.1o^{-3}$	-2,178
8oo	$1,26.1o^{-1}$	-o,898	$9,58.1o^{-1}$	-1,o19	$1,39.1o^{-2}$	-1,858	$8,4o.1o^{-3}$	-2,o76
9oo	$1,39.1o^{-1}$	-o,856	$1,o8.1o^{-1}$	-o,966	$1,64.1o^{-2}$	-1,785	$1,o3.1o^{-2}$	-1,987
					$1,83.1o^{-2}$	-1,737	$1,24.1o^{-2}$	-1,9o8

p	a σ	log σ	b σ	log σ
200	$1,00.10^{-3}$	-3,000	$1,39.10^{-3}$	-2,858
300	$1,27.10^{-3}$	-2,895	$1,70.10^{-3}$	-2,768
400	$1,47.10^{-3}$	-2,832	$2,01.10^{-3}$	-2,697
500	$1,67.10^{-3}$	-2,777	$2,32.10^{-3}$	-2,634
600	$1,85.10^{-3}$	-2,734	$2,56.10^{-3}$	-2,592
700	$2,02.10^{-3}$	-2,694	$2,83.10^{-3}$	-2,549
800	$2,16.10^{-3}$	-2,667		
900	$2,26.10^{-3}$	-2,643	$3,21.10^{-3}$	-2,493
1000	$2,42.10^{-3}$	-2,616	$3,45.10^{-3}$	-2,463
∞	$7,4.10^{-3}$	-2,13	$7,6.10^{-3}$	-2,12

Spindelpresse : $\sigma = 6.10^{-3}$

p	a σ	log σ	b σ	log σ
200	$2,52.10^{-2}$	-1,599	$2,05.10^{-2}$	-1,688
300	$3,39.10^{-2}$	-1,471	$3,22.10^{-2}$	-1,493
400	$4,89.10^{-2}$	-1,311	$4,74.10^{-2}$	-1,325
500	$6,01.10^{-2}$	-1,222	$5,84.10^{-2}$	-1,234
600	$7,04.10^{-2}$	-1,153	$6,88.10^{-2}$	-1,163
700	$7,97.10^{-2}$	-1,099	$8,00.10^{-2}$	-1,097
800	$8,94.10^{-2}$	-1,049	$9,11.10^{-2}$	-1,041
900	$9,65.10^{-2}$	-1,016	$9,73.10^{-2}$	-1,013
1000	$1,06.10^{-1}$	-0,973	$1,09.10^{-1}$	-0,963
∞	0,2	-0,70	0,2	-0,68

Spindelpresse: $\sigma = 3.10^{-2}$

$(V_{0,8}W_{0,2})O_2$

p	a σ	log σ	b σ	log σ
200	$1,69.10^{-1}$	-0,773	$4,22.10^{-1}$	-0,375
300	$3,28.10^{-1}$	-0,485	$6,96.10^{-1}$	-0,157
400	$7,09.10^{-1}$	-0,149	$9,45.10^{-1}$	-0,025
500	$8,27.10^{-1}$	-0,082	1,22 —	+0,086
600	1,02 —	+0,010	1,38	+0,140
700	1,27	+0,102	1,63	+0,212
800	1,45	+0,163	1,81	+0,256
900	1,58	+0,198	2,05	+0,311
1000	1,58	+0,198	2,21	+0,344
∞	3,5	+0,55	4,4	+0,64

Spindelpresse: $\sigma = 0,5$

$(V_{0,9}W_{0,1})O_2$

p	a σ	log σ	b σ	log σ
200	$3,59.10^{-1}$	-0,445	$5,26.10^{-1}$	-0,279
300	$5,85.10^{-1}$	-0,233	$7,04.10^{-1}$	-0,153
400	$8,34.10^{-1}$	-0,080	1,11 —	+0,048
500	1,03 —	+0,013	1,24	+0,093
600	1,35	+0,130	1,59	+0,202
700	1,66	+0,220	2,00	+0,301
800	1,94	+0,287	2,35	+0,370
900	2,12	+0,325	2,72	+0,434
1000			3,06	+0,486
∞	5,5	+0,74	7,6	+0,88

Spindelpresse: $\sigma = 7$

	$(V_{o,95}W_{o,o5})O_2$	
p	σ	$\log \sigma$
2oo	$2,94.1o^{-2}$	-1,531
3oo	$7,54.1o^{-2}$	-1,123
4oo	$1,25.1o^{-1}$	-o,9o5
5oo	$2,o1.1o^{-1}$	-o,697
6oo	$2,78.1o^{-1}$	-o,556
7oo	$3,44.1o^{-1}$	-o,464
8oo	$4,6o.1o^{-1}$	-o,337
9oo	$5,65.1o^{-1}$	-o,248
1ooo	$6,77.1o^{-1}$	-o,17o
∞	3,3	+o,52

Spindelpresse: $\sigma = 1,4.1o^{-1}$

3. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit

	$(V_{o,67}W_{o,33})O_2$			$(V_{o,8}W_{o,2})O_2$	
$T[^oK]$	$\sigma[\Omega^{-1}cm^{-1}]$	$\log\sigma$	$T[^oK]$	$\sigma[\Omega^{-1}cm^{-1}]$	$\log\sigma$
1o2	$4,92.1o^{-8}$	-7,31	1o3	$1,61.1o^{-3}$	-2,79
1o5	$5,32.1o^{-8}$	-7,27	113	$2,4o.1o^{-2}$	-2,62
119	$9,58.1o^{-7}$	-7,o2	145	$1,o4.1o^{-2}$	-1,98
147	$4,73.1o^{-4}$	-6,32	15o	$1,33.1o^{-2}$	-1,87
217	$1,46.1o^{-3}$	-3,84	161	$2,o1.1o^{-1}$	-1,7o
277	$2,14.1o^{-3}$	-2,67	216	$1,19.1o^{-1}$	-o,92
296	$4,35.1o^{-3}$	-2,36	22o	$1,29.1o^{-1}$	-o,89
3oo	$5,o1.1o^{-3}$	-2,3o	297	$3,83.1o^{-1}$	-o,42
326	$1,12.1o^{-2}$	-1,95	321	$4,77.1o^{-1}$	-o,32
352	$2,11.1o^{-2}$	-1,67	35o	$6,o8.1o^{-1}$	-o,22
386	$5,o1.1o^{-2}$	-1,3o	376	$8,o4.1o^{-1}$	-o,1o

IV. Röntgenographische Daten

1. Intensitätsberechnungen an den Trirutilen V_2WO_6 und Cr_2WO_6

Da keine Einkristalle zur Verfügung standen, wurden zur Intensitätsmessung Zählrohraufnahmen an Pulvern angefertigt. Um eine möglichst genaue Ausmessung zu erreichen, lief dabei der Papiervorschub mit dem 1o-fachen der normalen Geschwindigkeit, was zu sehr breit auseinandergezogenen Interferenzen führt. Die Peaks wurden auf gewichtkonstantes Papier übertragen, ausgeschnitten und gewogen. Diese gewogenen Intensitäten werden zweckmäßigerweise nicht selbst in die Rechnung eingegeben, sondern zuerst in die beobachteten relativen Strukturfaktoren F_o umgerechnet. Dafür gilt:

$$Fo = \sqrt{I \cdot LPG^{-1} \cdot H^{-1} \cdot A^{-1}}$$

Fo = Beobachteter Strukturfaktor

I = Gemessene Intensität

H = Flächenhäufigkeitsfaktor

A = Absorptionsfaktor

LPG = Kombination aus Lorentz-, Polarisations- und geometr. Faktoren

$$LPG = \frac{1 + \cos^2 2\Theta}{\sin^2 \Theta \cos \Theta} \quad ; \quad \Theta = \text{Reflexionswinkel}$$

Der Absorptionsfaktor A wird bei Pulveraufnahmen nicht berücksichtigt. Die Flächenhäufigkeitsfaktoren und das Produkt LPG sind der einschlägigen Literatur entnommen[37, 38].

Die Strukturfaktoren lassen sich aus den Atomkoordinaten eines Modells nach folgender Formel berechnen:

$$F_{c(hkl)} = f_j \cdot \cos 2\pi (hx + ky + lz) + f_j \cdot \sin 2\pi (hx + ky + lz)$$

Der berechnete Strukturfaktor F_c ist physikalisch gesehen die Amplitude der resultierenden Streuwelle, die bei der Beugung des Röntgenstrahls an der Netzebene (hkl) entsteht.

f_j ist der Atomformfaktor des Atoms j auf dem Gitterplatz x_j, y_j, z_j und ist von der Art des Atoms, d.h. von der Zahl der streuenden Elektronen abhängig. Die Atomformfaktoren für die einzelnen Atome und Ionen sind tabelliert[38].

Je besser die Uebereinstimmung der beobachteten F_o-Werte mit den berechneten F_c-Werten ist, desto richtiger sind die Atomkoordinaten des zugrunde liegenden Modells. Der Grad der Uebereinstimmung wird als R-Faktor bezeichnet und nach folgender Beziehung errechnet:

$$R = \frac{\Sigma \left| |Fo| - |Fc| \right|}{\Sigma |Fo|}$$

wobei F_o und F_c mittels eines Normierungsfaktors $k = \frac{\Sigma |Fo|}{\Sigma |F_c|}$ auf gleichen Maßstab gebracht werden.

Die Rechnung bestand also darin, durch Variation der Atomkoordinaten einen möglichst kleinen R-Faktor zu erhalten. Herrn Dr. J. Gelinek möchte ich an dieser Stelle für die Durchführung der Rechnungen an der Siemens-Rechenanalage 2oo2 herzlich danken.

Als Strukturmodell diente die bekannte Kristallstruktur des Trirutils
Die Raumgruppe ist P4/mnm, deren Punktlagen folgendermaßen besetzt wurden[23)29)]:

2W in 2(a) : ooo ; 1/2 1/2 1/2

4V in 4(e) : ooz ; oo$\bar{z}$; 1/2 1/2 1/2 +z ; 1/2 1/2 1/2 -z ; 2 z_1 =

4O in 4(f) : $x_1 x_1 o$; $\bar{x}_1 \bar{x}_1 o$; $\frac{1}{2} + x_1, \frac{1}{2} - x_1, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2} - x_1, \frac{1}{2} + x_1, \frac{1}{2}$; 2 x_1

8O in 8(j) : $x_2 x_2 z_2$; $\bar{x}_2 \bar{x}_2 z_2$; $\frac{1}{2} + x_2, \frac{1}{2} - x_2, \frac{1}{2} + z_2$; $\frac{1}{2} - x_2, \frac{1}{2} + x_2$

$\frac{1}{2} + z_2$;

$x_2 x_2 \bar{z}_2$; $\bar{x}_2 \bar{x}_2 \bar{z}_2$: $\frac{1}{2} + x_2$, $\frac{1}{2} - x_2$, $\frac{1}{2} - z_2$: $\frac{1}{2} - x_2$, $\frac{1}{2} + x_2$, $\frac{1}{2} - z_2$;

$2\, x_2 = 1o9^o$, $2\, z_2 = 118^o$.

In diesem Fall interessierte nur die Veränderung des R-Faktors durch eine Variation des z-Parameters von Vanadin bzw. Chrom. Da sich im Falle einer Verschiebung von Vanadin in Richtung der c-Achse auch die z-Koordinate der 8-zähligen Sauerstoffpunktlagen ändert, wurde diese ebenfalls variiert.

Bei der Verbindung V_2WO_6 wurde ein minimaler R-Wert von R = o,o776 für folgende Koordinaten erhalten : z_V = o,3393 , z_O = o,338o. Daraus errechnen sich die Me-Me-Abstände längs der c-Achse zu : V-V = 2,86 Å ; V-W = 3,o2 Å.

Bei der Verbindung Cr_2WO_6 ergab sich ein $R_{min.}$ = o,o941 für z_{Cr} = o,3373 ; z_O = o,334o. Dies entspricht den Me-Me-Abständen: Cr-Cr = 2,88 Å ; Cr-W = 2,98 Å.

2. Indizierungen von Pulveraufnahmen

In den folgenden Tabellen sind die Indizierungen einiger neuer Verbindungen angegeben. Dabei wurde meist aus jedem System nur ein charakteristischer Vertreter ausgesucht. Außer der Verbindung $LiTaMoO_6$, von der eine Guinier-Aufnahme mit $Co_{K\alpha}$-Strahlung indiziert wurde, handelt es sich ausschließlich um Zählrohraufnahmen mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung. Die 1. Spalte enthält die geschätzten Intensitäten, die 2. Spalte die Miller'schen Indizes hkl, und in der 3. und 4. Spalte sind die gefundenen den berechneten $\sin^2\vartheta$-Werten gegenübergestellt.

a) Die Mischkristalle im System $(Mo_xW_{1-x})O_2$ wurden monoklin indiziert. Als Beispiel sei der Mischkristall $(Mo_{o,2}W_{o,8})O_2$ angeführt.

$(Mo_{o,2}W_{o,8})O_2$

Int.	hkl	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$
sss	oo1	o,o259	o,o258
sss	ß11o	o,o4o7	o,o4o8
sst	{11o}	o,o499	o,o498
	{11$\bar{1}$}		o,o5o1
ss	2o$\bar{1}$	o,o744	o,o744
st	o2o	o,o995	o,o995
st	2o$\bar{2}$	o,1oo9	o,1oo6
m	oo2	o,1o3o	o,1o32
ss	21o	o,1247	o,1247
sss	o12	o,1279	o,1281
sss	ß31$\bar{1}$	o,1622	o,1622
ss	22$\bar{1}$	o,1738	o,1739
ss	2o1	o,1765	o,1768
st	31$\bar{1}$	o,1988	o,1985
st	22o	o,1998	o,1993
m	o22	o,2o27	o,2o27
m	11$\bar{3}$	o,2o51	o,2o52
sss	oo3	o,232o	o,2322
s	13$\bar{1}$	o,2487	o,249o
s	31o	o,2497	o,2495

$a=5,65_3$, $b=4,88_8$, $c=5,56_o$ Å

ß=12o°19'

b) Als Beispiel für hexagonal indizierte Mischkristalle diene die Verbindung $Zn_2(Mo_2W)O_8$ und zum Vergleich die wolframfreie Verbindung $Zn_2Mo_3O_8$.

$Zn_2(Mo_2W)O_8$				$Zn_2Mo_3O_8$			
Int.	hkl	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	Int.	hkl	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$
ss	ß oo2	o,o197	o,o197				
sst	oo2	o,o242	o,o242	st	oo2	o,o241	o,o241
s	1o1	o,o299	o,o298	s	1o1	o,o298	o,o298
ss	ß1o2	o,o39o	o,o391	ss	ß1o2	o,o392	o,o391
sst	1o2	o,o48o	o,o48o	sst	1o2	o,o479	o,o479
				ss	11o	o,o711	o,o714
st	1o3	o,o783	o,o782	st	1o3	o,o782	o,o781
ss	ß2o1	o,o825	o,o825	ss	ß2o1	o,o827	o,o825
sst	2oo	o,o958	o,o952	sst	2oo	o,o955	o,o952
sst	2o1	o,1o12	o,1o12	sst	2o1	o,1o12	o,1o12
s	2o2	o,1196	o,1194	m	2o2	o,1194	o,1193
st	2o3	o,1496	o,1496	st	2o3	o,1496	o,1495
s	21o	o,1664	o,1666	s	21o	o,1666	o,166o
s	211	o,1724	o,1726	s-m	211	o,1724	o,1726
ss	ß3o1	o,1796	o,1796	ss	ß3o1	o,1798	o,1796
m	2o4	o,1919	o,192o	m	2o4	o,1918	o,1917
				ss	oo6	o,2176	o,2171
st	3o1	o,22o5	o,22o2	st	3o1	o,22o5	o,22o2
s	3o2	o,238o	o,2384	m	3o2	o,2382	o,2383
ss	1o6	o,2414	o,2416	s	1o6	o,2413	o,24o9
st	2o5	o,2461	o,2464	sst	2o5	o,2462	o,246o
a = $5,77_o$ Å				a = $5,77_o$ Å			
c = $9,91_1$ Å				c = $9,92_6$ Å			

c) Innerhalb der Systeme $(Ti_xW_{1-x})O_2$ und $(V_xMo_{1-x})O_2$ gibt es einen ausgedehnten Bereich tetragonal kristallisierender Mischkristalle. Als Beispiele wurden die beiden Mischkristalle $(Ti_{o,67}W_{o,33})O_2$ und $(V_{o,6o}Mo_{o,4o})O_2$ herausgegriffen.

$(Ti_{o,67}W_{o,33})O_2$				$(V_{o,6o}Mo_{o,4o})O_2$			
Int.	hkl	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	Int.	hkl	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$
				ss	ß11o	o,o45o	o,o45o
ssst	11o	o,o543	o,o542	ssst	11o	o,o551	o,o551
sss	ßo11	o,o794	o,o793	sss	ßo11	o,o818	o,o821
sst	o11	o,o973	o,o973	sst	o11	o,1oo5	o,1oo4
m	2oo	o,1o85	o,1o85	m	2oo	o,11o2	o,11o1
s	111	o,1244	o,1244	m	111	o,1279	o,1279
ss	21o	o,1356	o,1356	ss	21o	o,1378	o,1377
ss	ß211	o,1677	o,1677	sss	ß211	o,1717	o,1722
ssst	211	o,2o57	o,2o57	sst	211	o,21o7	o,21o5
st	22o	o,2169	o,217o	st	22o	o,22o3	o,22o3
st	31o	o,271o	o,2712	m	31o	o,2752	o,2753
s	oo2	o,28o3	o,28o5	s	oo2	o,2913	o,2914
st	3o1	o,3141	o,3142	st	3o1	o,321o	o,32o6
s	112	o,3346	o,3348	m	112	o,3465	o,3464
ss	2o2	o,3887	o,389o	s	2o2	o,4o15	o,4o15
s	231	o,4223	o,4227	s	231	o,43o6	o,43o8
$a = 4,68_1$ Å				$a = 4,64_6$ Å			
$c = 2,91_1$ Å				$c = 2,85_6$ Å			

d) Im System $(V_xW_{1-x})O_2$ nehmen die tetragonalen Rutilphasen ebenfalls einen weiten Bereich ein. Jedoch tritt bei der Zusammensetzung $(V_{o,67}W_{o,33})O_2$ ein Trirutil auf, der sich tetragonal indizieren läßt, wenn die c-Achse verdreifacht wird. In der folgenden Tabelle ist dem Trirutil die Rutilverbindung $(V_{o,5}W_{o,5})O_2$ gegenübergestellt.

$(V_{o,67}W_{o,33})O_2$				$(V_{o,5}W_{o,5})O_2$			
Int.	hkl	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	Int.	hkl	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$
s	oo2	o,o3o1	o,o3oo				
st	1o1	o,o354	o,o353				
sss	ß11o	o,o455	o,o453	sss	ß11o	o,o44o	o,o441
ssst	11o	o,o556	o,o556	sst	11o	o,o539	o,o54o
sss	ßo13	o,o778	o,o778	sss	ßo11	o,o79o	o,o791
m	112	o,o857	o,o857				
sst	o13	o,o953	o,o954	sst	o11	o,o969	o,o97o
m	2oo	o,1112	o,1112	st	2oo	o,1o81	o,1o81
sss	oo4	o,12o2	o,12o2				
s	113	o,1231	o,1232	s	111	o,1238	o,124o
sss	21o	o,139o	o,139o	sss	21o	o,1351	o,1351
s	2o2	o,1413	o,1413				
m	211	o,1465	o,1465				
sss	ß213	o,1685	o,1685	sss	ß211	o,1672	o,1672
s	114	o,1756	o,1758	sss	ß22o	o,1763	o,1764
sst	213	o,2o65	o,2o66	sst	211	o,2o51	o,2o51
ss	1o5	o,2153	o,2156				
m	22o	o,2227	o,2225	st	22o	o,2164	o,2161
ss	2o4	o,2314	o,2314				
ss	222	o,2524	o,2525				
sss	3o1	o,2579	o,2578				
s	oo6	o,27o2	o,27o4	st	31o	o,27o4	o,27o2
s	31o	o,2781	o,2781	ss	oo2	o,2797	o,2799
ss	312	o,3o82	o,3o81				
m	3o3	o,3179	o,3179	st	3o1	o,3135	o,3131
$a = 4,62_3$, $c = 8,89_5$ Å				$a = 4,69_o$, $c = 2,91_4$ Å			

e) Die Verbindung $LiTaTeO_6$ läßt sich kubisch indizieren. Zum Vergleich sei die entsprechende Molybdänverbindung angeführt, die Trirutilstruktur besitzt.

$LiTaTeO_6$				$LiTaMoO_6$			
Int.	hkl	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	Int.	hkl	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$
m	111	o,o166	o,o165	ss	1o1	o,o345	o,o342
ss	ß222	o,o543	o,o538	sst	11o	o,o545	o,o545
m	311	o,o6o6	o,o6o4	st	1o2	o,o555	o,o551
sst	222	o,o66o	o,o659	m	111	o,o611	o,o614
m	4oo	o,o88o	o,o878	st	o13	o,o899	o,o898
ss	331	o,1o45	o,1o43	m	2oo	o,1o92	o,1o9o
sss	422	o,1321	o,1318	s	2o1	o,1151	o,1159
s	{511 / 333}	o,1484	o,1483	s	113	o,1172	o,1171
				ss	21o	o,1357	o,1362
m	44o	o,1758	o,1757	m	212	o,1642	o,1641
s	531	o,1922	o,1922	ss	oo5	o,1749	o,1738
sss	61o	o,2o32	o,2o32	st	213	o,198o	o,1988
sss	62o	o,22o5	o,2196	m	22o	o,2178	o,218o
ss	533	o,2358	o,2361	s	115	o,2288	o,2283
s-m	622	o,2416	o,2416	s	oo6	o,25oo	o,25o2
s	444	o,2635	o,2635	m	{31o / 3o2}	o,2728	o,2725
s	{711 / 551}	o,2798	o,28oo				o,273o
				s	311	o,279o	o,2794
s	{731 / 553}	o,3234	o,3239				
a = 1o,4o Å				a = $4,67_o$, c = $9,24_7$ Å			

LITERATURVERZEICHNIS

1. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Bd.I, 4.Teil Springerverlag 1955
2. A.Magneli, G.Andersson, Acta.Chem.Scand. 9, 1378 (1955)
3. A.Magneli, G.Andersson, G.Sundkvist, Acta.Chem.Scand. 9, 14o2 (1955)
4. W.Baur, Naturwiss. 42, 295 (1955)
5. L.Pauling, Chem.Eng.News 25, 297o (1947)
6. B.O.Marinder, A.Magneli, Acta.Chem.Scand. 11, 1635 (1957)
7. P.W.Selwood, Magnetochemistry, 2.Auf., 1956
8. W.Klemm, H.Hoschek, Z.Anorg.Ch. 242, 63 (1939)
9. G.Walter, Dissertation Tübingen 1955
1o. W.Rüdorff, G.Walter, J.Stadler, Z.Anorg.Ch.297, 1 (1958)
11. J.Stadler, Dissertation Tübingen 1959
12. W.Rüdorff, H.H.Luginsland, Z.Anorg.Ch.334, 125 (1964)
13. B.O.Marinder, A.Magneli, Acta.Chem.Scand. 12, 1345 (1958)
14. B.G.Brandt, A.C.Skapski, Acta.Chem.Scand. 21, 661 (1967)
15. W.H.McCarroll, L. Katz, R.Ward, J.A.Ch.Soc. 79, 541o (1957)
16. Gmelin's Handbuch der anorg.Chemie, Bd. Titan, S. 247, 8.Aufl. 1951
17. Sienko, Plane, Physik.Anorg.Chemie, Hirzel-Verlag 1965
18. W.Rüdorff, J.Märklin, Z.Anorg.Ch. 334, 142 (1964)
19. S.Minomura, H.Nagasaki, J.Phys.Soc. Japan, 19, 131 (1964)
2o. W.Klemm, P.Pirscher, Optik 3, 75 (1948)
21. F.Rodi, Diplomarbeit Tübingen 196o
22. J.Smit, H.P.J.Wijn, Ferrites, Philips Techn.Library 1959
23. A.Byström, B.Hök, B.Mason, Arkiv f.Kemi, Mineral.Geol. Bd. 15B No4
24. G.Bayer, Ber.Dtsch.Keram.Ges. 39, 535 H. 11 (1962)
25. M.C.Montmory, E.F.Bertaut, P.Mollard, Solid State Comm. 4, 249 (1966)

26. J. Märklin, Zulassungsarbeit Tübingen 1965

27. Handbook of Chemistry and Physics

28. A. Guillon, Theses Lyon 1967

29. V. K. Trunov, L. M. Kovba, Izvest. Akad. Nauk. SSSR. Neorg. Materialy 2, 151 (1966)

30. D. Babel, G. Pausewang, W. Viebahn, Z. Naturforsch. 22b, 1219 (1967)

31. D. Reinen, Theoret. chim. Acta (Berl) 5, 312 (1966)

32. D. Greifeneder, Privatmitteilung

33. W. Viebahn, Privatmitteilung

34. D. Babel, D. Greifeneder, Z. Chemie Ing. Technik, 39, 812 (1967)

35. W. Rüdorff, G. Valet, Z. Anorg. Ch. 271, 269 (1953)

36. F. Rodi, Dissertation Tübingen 1963

37. K. Sagel, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Springer-Verlag 1958

38. Internat. Tables f. X-Ray Crystall. Birmingham 1962

Lebenslauf

Ich wurde am 9. Juli 194o als zweiter Sohn des Diplom-Ingenieurs Ludwig Kornelson und seiner Ehefrau Hertha, geb. Hudeczek, in Karlsbad geboren. Ein Jahr später zogen wir nach Linz an der Donau, wo ich im Herbst 1946 in die Volksschule eintrat. Im Herbst 195o wurde ich in die Bundesrealschule in Linz aufgenommen. Zu Beginn des Jahres 1954 übersiedelten wir nach Duisburg. Hier besuchte ich das mathematisch-naturwissenschaftliche Mercator-Gymnasium und legte am 3. Februar 1959 die Reifeprüfung ab.

Ich begann das Chemiestudium im Sommersemester 1959 an der Universität Münster und wechselte nach drei Semestern zur Universität Wien, an der ich ebenfalls drei Semester immatrikuliert war. Seit dem Sommersemester 1962 studierte ich an der Universität Tübingen, wo ich im November 1962 die Diplom-Vorprüfung und im November 1964 die mündliche Diplom-Hauptprüfung ablegte.

Die Diplomarbeit entstand in der Zeit von Januar bis August 1965, die Dissertation "Untersuchungen an ternären Oxiden mit Rutil- und Trirutilstruktur" in der Zeit von November 1965 bis Oktober 1967 unter der Anleitung von Professor Dr. Walter Rüdorff im Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Tübingen. Ab November 1966 wurde ich mit der Verwaltung einer Assistentenstelle betraut.

Seit 3o. Dezember 1966 bin ich mit Dipl. Chem. Renate Tschöpp aus Wien verheiratet.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren: E. Bayer, J. W. Breitenbach, A. Brukl, F. Hecht, W. Kappler, W. Klemm, G. Kortüm, F. Micheel, Eu. Müller, W. Rüdorff, H. Schäfer.